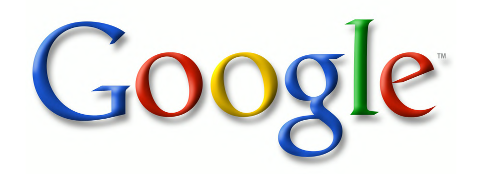
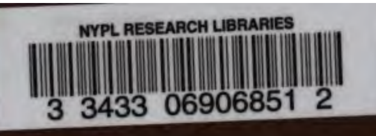



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906851 2




Journal



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

v. BIBRA, BISCHOF, HÄHNER, v. KOBELL, LAMPADIUS,
MARCHAND, OSANN, REINSCH, VOGEL, WERNER.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

VIERZEHNTER BAND.

LEIPZIG 1838.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

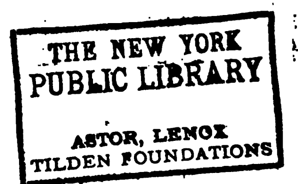
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1838.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt des vierzehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Seite

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.
Ueber einige Verbindungen des Wismuthes.

Von
JACQUELAIN,
Präparateur an der école centrale.

(*Annales de Chimie et de Physique*, *Octbr.* 1837. *S.* 113.)

Laugier's, Mitscherlich's und Stromeyer's Erfahrungen über die Schwierigkeiten, welche die Analyse gewisser Verbindungen des Wismuthes darbietet, bestimmten mich, die Geschichte dieses Körpers von Neuem zu untersuchen. Die Wahrnehmung einiger neuen Thatsachen veranlasste mich dabei, nicht allein zu untersuchen, ob sich das Wismuth seiner ganzen Menge nach aus seinen Auflösungen fällen lasse, sondern auch über einige Reactionen Erörterungen anzustellen, welche die Wismuthsalze mit gewissen Fällungsmitteln hervorbringen. Ich habe ausserdem Gelegenheit gehabt, eine Anzahl von Doppelchlorüren kennen zu lernen, welche auf das Atomgewicht dieses Körpers einiges Licht werfen. Endlich habe ich die verschiedenen Wismuthoxyde einer genauen Untersuchung unterworfen.

Es wird allgemein angenommen, dass Kupfer, Zink, Eisen und Zinn das Wismuth aus seinen Auflösungen fällen. Ich wiederholte jedoch den Versuch mehrmals und fand, dass Kupfer dieses Metall nur sehr unvollkommen und äusserst langsam abscheidet.

Durch die schon angeführten Metalle der dritten Abtheilung erfolgt die Fällung des Wismuthes schneller, niemals aber findet sie vollkommen statt. Wirklich setzt sich, wenn zu Chlorwismuth, welches vorher mit Wasser, das man mit Chlorwasserstoffsäure ansäuerte, das fällende Metall hinzugesetzt und zur Unterstützung der Reaction eine gelinde Wärme angewendet wird, der grössere Theil des Wismuthes als Metall ab, und immer gegen das Ende der Operation, wenn die Entwicklung von Wasserstoff nachgelassen hat, erhält man ausserdem Wismuthoxychlorür, welches alsdann die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit trübt. Diese Menge Oxychlorür ist grösser, wenn

man mit einer concentrirten Auflösung von Wismuthsalz arbeitet. Es tritt also während dieser Reaction ein Zeitraum ein, in welchem der zum Sättigen übrig bleibende Theil der Säure nicht mehr zureicht, um der zersetzenden Wirkung des Wassers auf den übrig bleibenden Theil des Wismuthsalzes das Gegengewicht zu halten.

Von allen zur Bestimmung des Wismuthes angewendeten Reagentien bieten folgende die grösste Sicherheit dar: das Schwefelwasserstoff-Ammoniak, die Schwefelwasserstoffsäure und das Aetzkali in concentrirter Auflösung.

Indessen möchte ich bei Anwendung des zweiten Reagens rathen, es nur in sehr gesättigter Auflösung zu gebrauchen. Die sauren Flüssigkeiten, in die man Schwefelwasserstoffsäure leitet, um daraus das Wismuth zu fällen, sättigen sich so schwer mit diesem Gase, dass man versucht wird, an die Unwirksamkeit dieses Reagens zu glauben. Das erhaltene Schwefelwismuth braucht man nur noch durch Salpetersäure in schwefelsaures Wismuthoxyd zu verwandeln, den Ueberschuss dieser letztern Säure zu verjagen und mit Aetzkali zu fällen, um das Oxyd zu erhalten.

Hierbei ist es unerlässlich, das Aetzkali so anzuwenden, dass man es in dem Doppelten seines Gewichtes Wasser auflöst und die Reaction durch Wärme unterstützt. Wirklich gab mir Chlorwismuth, in sehr wenig angesäuertem Wasser aufgelöst, nachher tropfenweise, aber in der Kälte, in eine Auflösung von Aetzkali gegossen, die aus 1 Theile Kali und sieben Theilen Wasser bestand, einen weissen Niederschlag von Wismuthoxychlorür, der, gesammelt, gewaschen, mit Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silber behandelt, einen reichlichen Absatz von Chlorsilber gab. Als dieser Versuch mit der nämlichen Auflösung von Aetzkali, die ich aber dabei eine Viertelstunde lang im Sieden erhielt, wiederholt wurde, bekam ich einen weissen flockigen Niederschlag, der bald in das Zeisiggelbe des Wismuthoxydes überging, aber, gehörig gewaschen, nachher mit dem salpetersauren Silber probirt, noch Chlorsilber gab.

Das concentrirte Kali verursachte dagegen immer in meinen Flüssigkeiten einen gelben Niederschlag von Oxyd, welches von basischem Wismuthsalze frei war.

Man muss also bei der Analyse der Wismuthsalze einestheils das Kali, Natron und Ammoniak im verdünnten Zustande vermeiden, wegen des Oxychlorürs, eines Productes, das für sich im Feuer sich nicht zersetzen lässt, und anderntheils auch das kohlensaure Kali und Natron, welche weder für das Chlorwismuth noch für das salpetersaure Wismuthoxyd anwendbar sind, weil sie, nach Stromeyer's Beobachtung, Wismuthoxyd wieder auflösen.

Zu diesen Resultaten, welche mit concentrirten Kaliauflösungen erhalten wurden, gehören noch folgende, die man erhält, wenn man das geschmolzene Aetzkali auf das Wismuthoxyd im wasserhaltigen, wasserfreien oder geschmolzenen Zustande reagiren lässt.

Es ist ganz gleich, ob man statt des Oxydes Chlorwismuth oder salpetersaures Wismuthoxyd gebraucht, nur erleidet jede dieser Verbindungen Anfangs eine Zersetzung, die unter Wärme- und Lichtentwicklung erfolgt, und es entsteht daraus Chlorkalium oder salpetersaures Kali und Wismuthoxyd.

Um die Erklärung dieser Erscheinungen zu vereinfachen, reicht es hin, sie beim wasserfreien Wismuthoxyd zu untersuchen. Wird Aetzkali in einem Silbertiegel erhitzt, bis dass es zu einer ruhigen Schmelzung gekommen ist, so bemerkt man Stückchen metallischen Silbers in sehr grosser Anzahl in der Flüssigkeit zerstreut, wie alle Chemiker wissen. Bringt man alsdann Wismuthoxyd in den Tiegel, so geht nach Verlauf einiger Secunden das gelbe Oxyd in das grünlich-gelbe über. Fährt man eine Viertelstunde mit dem Erhitzen fort, indem man die Temperatur immer erhöht, so geräth diese ganze Masse ins Schmelzen, wird durchsichtig und nimmt endlich eine sehr dunkle Ocherfarbe an. Nach einem langsamen Erkalten findet man auf dem Boden des Tiegels eine mit kleinen blätterigen Krystallen angefüllte Masse, welche die Farbe und den Glanz des Aventurins besitzt. Ihre Trennung bewirkt man leicht durch Waschen mit vielem Wasser. Findet ein Ueberschuss an Wismuthoxyd statt, so erhält man ausserdem im untersten Theile des Tiegels gelbes Wismuthoxyd, das sehr deutlich in kleinen nadelförmigen Prismen krystallisirt ist.

Uebrigens ist diese Substanz durchaus nicht rein, sie enthält vielmehr Kali in bestimmten Verhältnissen, und kleine Sil-

berkügelchen, die unter dem Mikroskope sichtbar sind, finden sich darin zerstreut.

Dieses Verfahren giebt niemals Wismuthoxyd, wie Stromeyer behauptet, wenn man das Erhitzen, vornehmlich mit einem Ueberschusse von Kali (funfzehn Theile Kali auf drei Theile Wismuthoxyd), lange genug fortsetzt.

Wir werden fernerhin sehen, wie man sich sehr schnell zwei Zusammensetzungen von Kali und Wismuthoxyd verschaffen kann. Die eine von ihnen ist wahrscheinlich die, welche Berzelius purpurfarbiges Oxyd nennt und die er nur dem Namen nach erwähnt. Die andere ist das Product, welches Stromeyer in seiner Abhandlung als ein neues Wismuthoxyd angiebt, das sich seiner Farbe nach mit dem flohfarbenen Bleioxyde vergleichen lasse.

Die durch Kali bei einer hohen Temperatur erhaltene Substanz zog zuerst meine Aufmerksamkeit auf sich, da ich in ihr eine Verbindung von Kali und einem neuen Wismuthoxyde zu finden glaubte. Ich analysirte sie auf folgende Weise:

Durch Glühen trieb ich das Wasser und eine gewisse Menge Sauerstoff aus. Als das Wasser durch Chlorcalcium gesammelt war, stellte der Verlust den von dem zurückbleibenden Wismuthoxyde abgegebenen Sauerstoff dar. Bei einer andern Operation bestimmte ich diese nämliche Menge Sauerstoff direct, indem ich die Substanz in einer kleinen Röhre glühte, die an dem Gasapparate angebracht war. Um den übrigen Sauerstoff zu bestimmen, unterwarf ich den Rückstand der Wirkung eines Stromes trocknen Wasserstoffgases, und der Verlust des reducirten Oxydes gab mir den übrigen Sauerstoff. Da ich endlich mich überzeugen wollte, ob das in dem Oxyde verbreitete Silber sich darin als Metall befände, so wurde das vorige Product wieder mit Salpetersäure aufgelöst und nach dem Rothglühen genau das Gewicht der Masse wieder gefunden, die der Wirkung des Wasserstoffes ausgesetzt worden war. Als ich sie nachher wieder mit Salpetersäure behandelte und durch Chlorwasserstoffsäure fällte, erhielt ich das Silber als Chlorsilber, und in dieser Gestalt wurde es bestimmt. Das Kali wurde als schwefelsaures Kali gewogen, nach Anwendung von Schwefelwasserstoffsäure, um das Wismuth und das vorher vermittelst der Salpetersäure aufgelöste Silber zu entfernen.

Erster Versuch.

Angewandte Substanz 1,340

Sauerstoff durch Glühen	0,022
Sauerstoff durch Wasserstoff entzogen	0,120
Wismuth	1,064
Schwefelsaures Kali	0,029
Chlorsilber	0,052
Wasser	0,063
	1,340.

Zweiter Versuch.

Angewandte Substanz 2,330

Sauerstoff gemessen	0,040	31 C. C. bei 25° 0,765 M.
Erhaltenes Oxyd	2,030	
Schwefelsaures Kali	0,048	
Chlorsilber	0,052	
Wasser	0,160	
	2,330.	

Diese Substanz würde also nach allem Abzuge enthalten:

	I.	II.	I.	II.
Wismuth	1,064	1,825	86,15	86,16
Sauerstoff	0,142	0,245	11,49	11,56
Kali	0,029	0,048	2,34	2,26
	1,235	2,118	99,98	99,98.

Diese Resultate leiten zu folgender Formel:

		Berechnung.	Versuch.
Bi_{16}	21284,8	86,26	86,16
O_{28}	2800,0	11,34	11,56
K O	589,9	2,38	2,26
	24674,7	99,98	99,98,

welche auf folgende reducirt werden könnte, wenn man das Oxyd für sich betrachtete: $2 Bi\ O_2 + Bi_2\ O_3$. Obgleich die Zusammensetzung des Wismuthoxydes und Kali's, so wie die zwei folgenden, Thatsachen sind, die bis jetzt der Beispiele ermangeln, um sie zu stützen; so werde ich doch später die Wahrscheinlichkeit dieser Verbindungsweise zu erweisen suchen.

Dieses Bismuthat, das durch seine Zusammensetzung von dem purpurfarbenen und flohfarbenen sich unterscheidet, dessen Bereitung ich bald angeben werde, besitzt, so wie diese letzteren, alle die chemischen Eigenschaften, die Stromeyer bei dem braunen Oxyde nachgewiesen hat. Ausserdem verschwinden alle diese Bismuthate, wenn man sie in Kali bringt, das

[illegible] Flusse befindet, augenblicklich, was bei [illegible] Wismuthoxyd nur mit der Zeit geschieht. Sie fan- [illegible] Sauerstoff ungefähr bei 145° C. zu entwickeln an. [illegible] Kochen in Wasser oder Alkohol entzieht ihnen [illegible] von Kali, zugleich aber auch Sauerstoff. Diese [illegible] erleiden an der Luft keine Veränderung, [illegible] das Kali, welches sich darin verbunden findet, die [illegible] sehr schnell anzieht, sobald ihnen der Ueberschuss [illegible] durch Glühen entzogen wird. Das flohfarbene [illegible] Bismuthat lassen beide einen Theil ihres [illegible] gebundenen Wassers nur bei 125° C. fahren. Die [illegible] Schwefelsäure und Salpetersäure entbinden in sehr [illegible] Zustande den Sauerstoff.

Wenn man sich jetzt fragt, wie bei einer Temperatur, [illegible] fähig ist, dieses krystallisirte Product zu zersetzen, das [illegible] im Gegentheil in Gegenwart des geschmolzenen [illegible] die höhere Oxydationsstufe erreichen könne, so lässt sich [illegible] Erscheinung nicht so leicht erklären. Man begreift wohl, dass das Kali, indem es an der Luft bei einer gewissen Temperatur eine höhere Oxydation annimmt, dem Wismuthoxyde Sauerstoff zuführen könne; wie soll man sich aber die Bildung eines höhern Wismuthoxydes bei einem Hitzgrade erklären, der es zersetzen würde, wenn es frei wäre? Die Zersetzung dieser Substanz berechtigt uns gewissermaassen zu der Annahme, dass das höhere Oxyd seine Stabilität bei einer so hohen Temperatur nur seiner Verbindung mit einer weit grössern Menge von Kali verdanke als die Analyse angiebt; denn nichts ist natürlicher als die Bildung eines alkalischen Bismuthates in der Wärme und dessen Zersetzung durch Wasser nach Art der antimonsauren und titansauren Salze anzunehmen.

Die Bereitung des Productes, das Stromeyer Wismuthsuperoxyd nennt und welches ich glaube vorläufig flohfarbenes Kalibismuthat nennen zu müssen, ist eine langwierige Operation, wenn man sich dazu des chlorigsauren Kali's bedient. Uebrigens erreicht die Verbindung niemals das Maximum der Färbung, wie man sie durch folgendes Verfahren erhalten kann, wofern das chlorigsaure Kali keinen grossen Ueberschuss von Kali enthält. Das Verfahren besteht darin, einen schnellen Strom von Chlor auf eine Auflösung von 40 Grammen Kali in 500 Gr.

Wasser streichen zu lassen. Diese Mengen verwandeln nach Verlauf einiger Minuten 6 Grammen wasserhaltiges oder wasserfreies Wismuthoxyd in flohfarbenes Oxyd, welches mit Kali verbunden ist, wofern die Temperatur des Ballons zwischen 90 und 100° erhalten wird. Man kann gegen das Ende der Operation die Flüssigkeit sogar zum Sieden kommen lassen. Um das Oxyd schwebend zu erhalten, muss der Ballon oft geschüttelt werden. Der Versuch gelingt immer, wenn die Kalimenge so gross ist, dass nach der höhern Oxydirung des Oxydes noch ein Ueberschuss an Kali übrig bleibt. Den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag braucht man nur durch Decantiren zu waschen, bis das salpetersaure Silber die Anwesenheit von Chlor nicht mehr darin anzeigt. Darauf sammelt man ihn und trocknet ihn bei 100°.

Bei diesem Versuche geht das Wismuthoxyd aus dem Zeisiggelben in das Ochergelbe, Braune, nachher in das Violettschwarze über. Folgendes ist die Analyse dieses Oxydes. Sie wurde durch Glühen bewerkstelligt.

Angewandte Substanz.				Auf 100 Theile.
2,2 Gr. gaben	58 C.C. bei 20° 760 M.	=0,075	dem Gew. nach	3,40
Desgl.	56 C.C. bei 18° 766 M.	=0,074		3,36
Desgl.		=0,068		3,09
Desgl.		=1,972	erhalt. Oxyd	89,63
Desgl.		=1,97	desgleichen	89,5
Desgl.		=1,99		90,45
Desgl.		=0,101	schwefls. Kali	4,59
Desgl.		=0,105	desgleichen	4,77
Desgl.		=0,100		4,54
Desgl.		=0,052	Wasser	2,36
Desgl.		=0,051	desgleichen	2,31
Desgl.		=0,042		1,90,

woraus sich ergiebt:

		Berechnung.		Versuch.
Bi_8	10642,4	90,3	Wismuthoxyd	89,86
O_{16}	1600,0	3,05		3,28
K O	589,9	4,49		4,63
2,5 H_2 O	281,2	2,14		2,22
	13113,5	99,98		99,99,

woraus ich schloss $8 Bi O_2 + K O + 2,5 (H_2 O)$.

Das zu beobachtende Verfahren bei der Bereitung des purpurfarbenen Kalibismuthates unterscheidet sich von dem vor-

hergehenden nur durch die Menge Wasser und die Temperatur, bei der man arbeitet. Daher setzt man bei der nämlichen Menge Kali statt 500 Gr. Wasser nur die durchaus erforderliche Menge hinzu, um die Auflösung desselben in der Kälte zu bewirken. Bei dieser Reaction giebt es keine intermediäre Färbung. Auf das Ochergelbe folgt unmittelbar das lebhafte Roth des Colcothars. In diesem Zeitpuncte hört man mit der Chlorentwicklung auf, man lässt das Kochen noch einige Minuten anhalten, dann ein wenig Erkaltung eintreten, verdünnt mit Alkohol und giesst die Flüssigkeit ab. Nach zwei Waschungen dieser Art kann man reines Wasser gebrauchen, um das übrige Kali wegzunehmen.

Ich bringe den Alkohol zuerst hinzu, weil das kohlensaure Kali des Aetzkali's einen Theil des Wismuthoxydes aufgelöst zurückhält, das es zum Theil durch seine Auflösung in einer grossen Menge Wasser fallen lassen würde. Die Analyse dieses mit dem Kali verbundenen Oxydes gab mir:

Angewandte Substanz.				Auf 100 Theile.
2,2 Gr. gaben	52 C.C. bei 17° 764 M.	=0,068	dem Gew. nach	3,09
Desgl.	51 C.C. bei 15° 761 M.	=0,067	desgleichen	3,04
Desgl.		=1,98	erhalt. Oxyd	90,00
Desgl.		=1,995	desgleichen	90,68
Desgl.		=0,12	Kali d. Untersch.	5,45
Desgl.		=0,11	schwefels. Kali	5,0
Desgl.		=0,032	Wasser	1,45
Desgl.		=0,028	desgleichen	1,27.

Die aus diesen Zahlen abgeleitete Atomenformel würde sein:

		Berechnung.	Versuch.
Bi_7	9312,1	81,18	81,22
O_{14}	1400,0	12,19	12,18
K O	589,9	5,14	5,22
1,5 (H_2 O)	168,7	1,47	1,36
	11470,7	99,98	99,98.

Das heisst nach Abzug des Wassers 7Bi O_2 + K O.

Ehe ich zu der Zusammensetzung einiger Doppelchlorüre übergehe, muss ich eine merkwürdige Eigenschaft des Chlorwismuthes anführen. Diese besteht darin, dass es sich auf der Oberfläche des Quecksilbers mit um so viel grösserer Geschwindigkeit herumdreht, je kleiner die darauf gelegten Stücke sind. Diese rotirende Bewegung wird unterbrochen, sobald die Oberfläche des Quecksilbers mit einem Häutchen von Wismuthoxy-

chlorür bedeckt ist, und die Geschwindigkeit kann zunehmen, wenn man die aus der Lunge ausgehauchte Luft auf das Quecksilber richtet. Ich weiss nicht, ob ich dieses Phänomen der Bildung eines in Folge der Verdichtung des Dampfes des atmosphärischen Wassers entstehenden Stromes beimessen soll. Wie dem auch sei, so hat auch das Antimonchlorür einen Augenblick diese Eigenschaft, die Bewegung aber hört auf, sobald sich genug Chlorwasserstoffsäure erzeugt hat, um das Chlorür feucht zu machen. Diese Veränderung des Chlorwismuthes an der feuchten Luft charakterisirt sich noch mehr durch Folgendes.

Wenn man Chlorwismuth wiederholt in einer Röhre mit mehreren Krümmungen destillirt, so erscheint bei jeder Destillation in der Flüssigkeit eine kleine Menge in weissen Flittern krystallisirter Substanz von einem glimmerartigen Glanze, deren Bildung aufhört, sobald die Luft des Apparates durch den Dampf des Chlorürs verdrängt ist. Ich drücke mich so aus, weil, als ich Chlorwismuth, das frisch destillirt war, in einer Atmosphäre von Kohlensäure kochen liess, die durch eine lange Säule von Chlorcalcium getrocknet worden war, ich kein Wismuthoxychlorür mehr erhielt. Diess ist der Name, den ich dieser Verbindung gebe, welche dieselbe Formel hat wie der weisse Niederschlag, den man durch Zersetzung des Chlorwismuthes durch Wasser erhält.

Ich habe mir dieses perlmutterartige Wismuthoxychlorür in reichlicherer Menge verschafft, indem ich einen Strom Wasserdampf in das im Schmelzen erhaltene Wismuthchlorür leitete, es nachher bis zur Trockne abdampfte, um das Product von saurem Wismuthchlorür zu befreien, welches durch die Zersetzung des Wassers erzeugt wird.

Dieses Wismuthoxychlorür ist nicht flüchtig, und unveränderlich im Feuer. Bis zum Rothglühen erhitzt, wird es gelb, nachher beim Erkalten weiss. Es ist löslich in der Wärme und ohne Zersetzung der Salpetersäure, weil man nach der Abdampfung es ganz mit seinen Charakteren wiederfindet. Die Chlorwasserstoffsäure greift es an und verwandelt es in chlorwasserstoffsaures Wismuthchlorür, welches wiederum nach dem Abdampfen bis zur Trockne Wismuthoxychlorür in geringerer Menge zurücklässt. Die Schwefelsäure wandelt es in der

Wärme in schwefelsaures Wismuthoxyd und das sehr concentrirte Kali in Oxyd um. Das Chlor endlich treibt bei einer dem Dunkelrothglühen nahen Temperatur den Sauerstoff aus und das Wismuthoxychlorür verwandelt sich in wasserfreies Chlorwismuth, das sich ohne Rückstand verflüchtigt.

Ich habe das auf die eine oder die andere der beiden angegebenen Verfahrungsarten erhaltene Wismuthoxychlorür in Salpetersäure aufgelöst, die mit ihrer halben Gewichtsmenge Wasser verdünnt war, und dann das Chlor durch Silbersalz bestimmt. Nachdem ich den Ueberschuss dieses Reagens entfernt hatte, concentrirte ich die Flüssigkeit und fällte das Wismuthoxyd durch concentrirtes Kali.

Angewandte Substanz 2 Grammen.

Chlorsilber	1,09	0,269	13,45 Chlor
Oxyd	1,78	1,599	79,95 Wismuth
Sauerstoff durch Unterschied		0,132	6,6 Sauerstoff.

Angewandte Substanz 1,932 Gr.

Chlorsilber	1,045	0,257	13,3 Chlor
Oxyd	1,708	1,535	79,45 Wismuth
Sauerstoff durch Unterschied		0,140	7,24 Sauerstoff.

Diese Resultate treffen mit folgender Formel zusammen:

			Versuch.
Bi	1330,3	80,54	79,95
Cl	221,3	13,38	13,45
O	100,0	6,05	6,6
	1651,6	99,97	100,00.

Die von mir untersuchten Doppelchlorüre sind Chlorwismuth, Chlorantimon, Chlorkupfer, Chlorzinn, verbunden mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak. Ich werde diejenigen ihrer chemischen Eigenschaften mit Stillschweigen übergehen, welche sich aus der Natur der sie bildenden Chlorüre von selbst ergeben. Ich erwähne blos, dass die alkalischen Chlorüre in Verbindung mit den Chlormetallen den letzteren Stabilität geben, indem sie bei einigen die Eigenschaft des Zerfliessens vermindern oder vernichten, eine Thatsache, die man als ein vortheilhaftes Mittel zur Bildung der Doppelsalze in der Färberei benutzen kann.

Chlorwismuth und Chlornatrium. Dieses Doppelchlorür wird erhalten, wenn man gleiche Atome jedes dieser Chlorüre zusammenbringt. Darauf werden die beiden Substanzen mit so

viel angesäuertem Wasser erhitzt, dass sich das Ganze auflöst, sobald die Flüssigkeit zu kochen anfängt. Man dampft langsam ab, bis ein Häutchen entsteht, und lässt es ruhig krystallisiren.

Da dieses Salz etwas zerfliesslich ist, jedoch immer noch weniger als das einfache Chlorwismuth, so ist es angemessen, um die Reinheit seiner Form zu erhalten, die ganze anhängende Mutterlauge durch Fliesspapier zu absorbiren, es nachher vollends zu trocknen, indem man es auf neues Papier in eine sehr kleine Flasche bringt. Die Prismen dieses Chlorürs lassen sich wegen der Zusammenhäufung der Krystalle nicht bestimmen.

Der von mir bei der Analyse befolgte Gang besteht darin, dass ich das Chlor durch eine Silberauflösung bestimmte, nachdem die Flüssigkeit zuvor mit Salpetersäure angesäuert war. Nach Abscheidung des Chlorsilbers wurden die vereinigten Flüssigkeiten von dem Ueberschusse an salpetersaurem Silber befreit, nach dem Filtriren concentrirt und mit Aetzkali behandelt. Der grösseren Geschwindigkeit wegen zerlegte ich eine neue Menge Salz mit Aetzkali. Endlich wurde das Chlornatrium durch Abdampfung der vom Wismuth durch Schwefelwasserstoff befreiten Auflösung bis zur Trockne bestimmt. Folgendes sind die von mir gefundenen Zahlen:

Substanz.			Auf 100	Theile.
0,50	0,726	Chlorsilber	35,8	Chlor
1,50	2,183	desgleichen	35,9	desgleichen
0,80	0,200	Chlornatrium	25,0	Chlornatrium
0,77	0,188	desgleichen	24,4	desgleichen
0,71	0,343	Wismuthoxyd	43,9	Wismuth
1,00	0,480	desgleichen	43,1	desgleichen.

Diese Resultate leiten auf die Formel $Bi\,Cl_3 + Na\,Cl_2 + 3\,H_2O$, welche geben würde:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_5	1106,5	36,1	35,8
Bi	1330,3	43,4	43,5
Na	290,9	9,4	9,8
$3\,H_2O$	337,4	11,1	10,9
	3065,1	100,0	100,0.

Chlorwismuth und Chlorkalium. Dieses Doppelchlorür wird wie das vorige bereitet, und die Concentration der Flüs-

sigkeit muss unterbrochen werden, wenn beim Blasen auf die Oberfläche Rudimente von Krystallen erscheinen.

Dieses Salz krystallisirt in Octaëdern mit rhombischer Basis, die sich von dem geraden rhombischen Prisma ableiten lassen. Die angegebene analytische Methode gab folgende Zusammensetzung dieses Doppelchlorürs:

Substanz.		Auf 100 Theile.
1,828	2,6 Chlorsilber	35,00 Chlor
3,650	5,111 desgleichen	34,68 desgleichen
4,190	1,420 schwefels. Kali	28,95 Chlorkalium,

woraus sich folgende Formel ableiten lässt:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_5	1106,5	35,10	34,84
Bi	1330,3	42,20	41,70
K	489,9	15,54	15,22
$2H_2O$	224,96	7,16	8,24
	3151,66	100,00	100,00.

Chlorwismuth und Chlorwasserstoff-Ammoniak wird so wie die vorhergehenden durch Mischung der beiden Chlorüre erhalten. Es krystallisirt in Dodekaëdern, die sich aus dem sechsseitigen Prisma ableiten lassen.

Als das Ammoniak aus dem Verluste bestimmt wurde, so gab seine Analyse:

Substanz.		Auf 100 Theile.
0,700	1,196 Chlorsilber	42,1 Chlor
1,904	3,240 dasselbe	41,9 dasselbe
1,036	1,750 dasselbe	41,67 dasselbe
1,410	0,780 Oxyd	49,78 Wismuth

und als Formel:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_5	= 1106,5	41,5	41,89
Bi	= 1330,3	49,9	49,78
H_2	= 12,48 }	8,5	8,33
N_2H_6	= 214,44 }		
	2663,72	99,9	100,00.

Antimonchlorür und Chlorwasserstoff-Ammoniak. Es krystallisirt in Dodekaëdern, welche sich von dem regelmässigen sechsseitigen Prisma ableiten lassen.

Bei der Analyse habe ich das Chlor als Chlorsilber bestimmt, während durch Weinsteinsäure verhütet wurde, dass sich dieses Salz durch Wasser zersetzte.

Andererseits behandelte ich einen Theil des Salzes mit wiederholt hinzugesetzter Salpetersäure. Die antimonige Säure und das salpetersaure Ammoniak, welche sich erzeugten, wurden in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt und gewogen, um die antimonige Säure zu erhalten.

Das Antimonchlorür und Chlorkalium behandelte ich nach seiner Verwandlung in antimonige Säure und salpetersaures Kali durch Salpetersäure mit Schwefelsäure, erhitzte es bis zum Rothglühen und wog es, was mir die Gewichtsmenge des schwefelsauren Kali's und der antimonigen Säure geben musste, welche dem Antimon und Kalium des angewandten Chlorürs entsprachen. Es kam also nur noch darauf an, das unlösliche Product durch warmes Waschen davon abzuscheiden. Der Versuch, wie man sogleich sehen wird, war hinsichtlich dieses Punctes entscheidend. Ich gebe daher zuerst für das Antimonchlorür und Chlorwasserstoff-Ammoniak folgende Formel:

Angewandte Substanz.		
0,812	0,380 antimonige Säure	37,5 Antimon
0,692	1,425 Chlorsilber	50,8 Chlor,

woraus sich ergiebt:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_5	1106,5	51,7	50,8
Sb	806,4	37,7	37,5
H_2	12,48 }	10,5	11,7
$N_2\ H_6$	212,44 }		
	2137,82	99,9	100,0.

Antimonchlorür und Chlorkalium. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen; seine Analyse gab folgende Zahlen:

Substanz.		Auf 100 Theile.
0,818	1,545 Chlorsilber	46,5 Chlor
3,518	6,600	46,2
1,478	0,650 schwefelsaures Kali	19,7
1,442	1,260 antimon. Säure u. schwefls. Kali,	

das heisst:

0,590 antimonige Säure	32,8 Antimon
0,670 schwefelsaures Kali	20,8 Kalium,

woraus sich die Formel ergiebt:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_5	1106,5	46,0	46,3
Sb	806,4	33,5	32,8
K	489,9	20,4	20,2
	2402,8	99,9	99,3.

Zinnkaliumchlorid. Es krystallisirt in Rhomboëdern. Folgendes sind die bei der Analyse erhaltenen Zahlenwerthe. Das Chlorkalium wurde durch Schwefelwasserstoff isolirt, das erhaltene Schwefelmetall durch Salpetersäure zersetzt, nachher geglüht, um die Zinnsäure zu erhalten.

Substanz.		Auf 100 Theile.
1,01	0,368 Zinnsäure	28,6 Zinn
1,00	0,37	28,75
1,01	0,37 Chlorkalium	36,9 Chlorür
1,00	0,37	37,0 dasselbe

und folglich:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_6	1327,8	52,01	51,85
Sn	735,0	28,79	28,67
K	489,9	19,19	19,42
	2552,7	99,99	99,94.

Chlorkupferkalium. Es krystallisirt in Dodekaëdern, die sich von dem geraden rhombischen Prisma ableiten lassen.

Gang der Analyse. — Fällung des Kupfers durch eine Zinkplatte, Verwandlung des Metalles in Oxyd, Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, Filtriren, Abdampfen bis zur Trockne, Schmelzen des Chlorkaliums, andererseits endlich Bestimmung des Chlors durch ein Silbersalz, was giebt:

Substanz.		Auf 100 Theile.
1,117	1,985 Chlorsilber	43,8 Chlor
1,055	1,875 dasselbe	43,6 dasselbe
3,500	6,272 dasselbe	44,2 dasselbe
3,500	0,875 Kupferoxyd	19,95 Kupfer
1,610	0,397 dasselbe	19,97 dasselbe
3,500	1,632 Chlorkalium	46,62 Chlorkalium,

woraus folgt:

		Berechnung.	Versuch.
Cl_4	885,2	44,35	43,87
Cu	395,6	19,82	19,81
K	489,9	24,54	24,50
$2H_2O$	224,96	11,27	11,82
	1995,66	99,98	100,00.

Da die Dichtigkeit des Dampfes vom Chlorwismuth ein Beweis ist, zu dem ich meine Zuflucht nehmen muss, so will ich hier die Data eines Versuches angeben so wie die Resultate, zu denen ich gelangte.

Ich bediente mich bei dieser Operation dreier Luftthermometer; das erste wurde vor dem Ballon verschlossen, das zweite mit diesem zugleich und das dritte zuletzt.

Luftdruck während des Versuches		0,7625 M.
90 Gr. = Ballon mit Luft gefüllt +4,729	Unterschied	0,6390 Gr.
90 Gr. = Ballon mit Dampf gefüllt + 4,090		
Inhalt des Ballons		168,5 C.C.
Zurückbleibende Luft		0 M.
Während des Wiegens	Luftdruck	0,792 M.
	Temperatur	8° C.
Temperatur des Bades		490,4°
Gewicht eines Liters Dampf		14,499 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes		11,16.

Erstes Thermometer.

Luftdruck	0,762 M.		
Temperatur	6°		
Mit Quecksilber gefüllt	86,55 Gr.	Unterschied	27,7 Gr.
Mit zurückgetretenem Quecksilb.	58,85 Gr.		
Leer	5,70.		

Die für dieses Thermometer berechnete Temperatur 537,43°.

Zweites Thermometer.

Luftdruck	0,749 M.		
Temperatur	14°		
Mit Quecksilber gefüllt	83,48 Gr.	Unterschied	29,8 Gr.
Mit zurückgetretenem Quecksilb.	53,66 Gr.		
Leer	5,51.		

Die für dieses Thermometer berechnete Temperatur 490,4°.

Drittes Thermometer.

Luftdruck	0,7495 M.		
Temperatur	14°		
Mit Quecksilber gefüllt	83,87 Gr.	Unterschied	30,37 Gr.
Mit zurückgetretenem Quecksilb.	53,50 Gr.		
Leer	5,11.		

Die für dieses Thermometer berechnete Temperatur 483,5°.

Die Dichtigkeiten des Dampfes, welche sich auf jede dieser Temperaturen beziehen, werden durch die Zahlen 11,83, 11,16, 11,06 ausgedrückt.

Ich komme jetzt wieder auf die verschiedenen Zusammensetzungen zurück, welche vorher als Verbindungen des Wismuthoxydes mit Kali angenommen wurden. Der einzige Einwand, den man dagegen machen könnte, ist der, dass, da Körper von dieser Beschaffenheit sich uns zum erstenmale dar-

bieten, man nicht vorsichtig genug in den Folgerungen sein kann, die man aus ihrer Elementaranalyse zieht.

Zwar muss man sich vor Theorien hüten, welche die Erscheinung einer einzigen Thatsache uns nöthigen könnte zu schaffen; aber die Erfahrung gehört allen Zeiten an, und in den Erfahrungswissenschaften beschränkt man sich fast immer auf die Darlegung der Thatsachen und wartet ihre Erklärung ab.

Wenn es der Wissenschaft widerstritte, folgende drei Verbindungen anzunehmen:

$$7BiO_2, KO — 8BiO_2, KO — 4Bi_4O_7, KO,$$

so könnte man, meiner Meinung nach, auch ohne Inconsequenz das überbasische essigsaure Salz, wegen seiner Sonderbarkeit, zurückweisen, dem Berzelius folgende Zusammensetzung giebt:

$$C_8 H_6 O_3, 12H_2 O, 48Cu O.$$

Es wird mir ohne Zweifel der Vorwurf gemacht werden, dass ich diese Oxyde nicht habe von dem Kali befreien können, mit dem sie so innig verbunden sind. Ich habe es schon bemerkt, dass die Anwendung der schwächsten Säuren fruchtlos gewesen sei. Vielleicht erreicht man diesen Zweck, wenn man die Verbindungen der Wirkung des mit Kohlensäure übersättigten Wassers unterwirft. Wie dem auch sei, so hindert mich nichts, über diese Oxyde eben so zu urtheilen, wie man über die hypothetischen Radicale gewisser organischen Substanzen urtheilt.

Da man also drei Oxyde kennt, welche bei der Analyse folgende Verhältnisse des Sauerstoffes und Wismuthes zeigen:

100	Wismuth	auf	11,275	Sauerstoff,
100	„	„	13,416	„
100	„	„	14,996	„

so findet man, dass diese Sauerstoffmengen sich unter einander verhalten wie die Zahlen (3), (3,5), (4).

Nun belehrt uns aber die Zusammensetzung des Chlorwismuth-Chlorwasserstoff-Ammoniaks, dass die respectiven Chlormengen durch das Verhältniss 3 : 2 dargestellt werden.

Da andererseits die Krystallform dieser Verbindung von Dufrenoy als ganz einerlei mit der des Antimonchlorür-Chlorwasserstoff-Ammoniaks erkannt worden ist, so will ich die folgenden Verhältnisse feststellen, indem ich mich immer auf

mehrere Analysen stütze. Ich wähle als Beispiele die des Chlorwismuth-Chlorwasserstoffammoniaks, des Chlorwismuthnatriums und des Chlorwismuthkaliums.

$$\begin{array}{l} \quad\text{Cl} \qquad \text{B} \\ \frac{41{,}89}{5} : 49{,}78 = 221{,}3 : x = 1314{,}9 \\ \frac{35{,}8}{5} : 43{,}5 = 221{,}3 : x = 1344{,}4 \\ \frac{34{,}84}{5} : 41{,}7 = 221{,}3 : x = 1324{,}3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \frac{3983{,}6}{3} = x = 1327{,}866. \end{array}$$

Statt dieser Zahl bediene ich mich des corrigirten Atomgewichtes 1330,3; es kommt also:

$$\begin{array}{l} \text{B} \qquad \text{O} \\ \left.\begin{array}{l} 100 : 11{,}275 = 1330{,}3 : x = 149{,}9 \\ 100 : 13{,}416 = 1330{,}3 : x = 178{,}4 \\ 100 : 14{,}996 = 1330{,}3 : x = 199{,}4 \end{array}\right\} x\ 2 = \left\{\begin{array}{l} 299{,}8 \\ 356{,}8 \\ 398{,}8. \end{array}\right. \end{array}$$

Wenn man daher jedes der letzteren Verhältnisse mit 2 multiplicirt, so gelangt man zu dem Schlusse, dass die drei Wismuthoxyde dargestellt werden müssen durch:

$Bi_2\ O_3$ oder durch $Bi_2\ O_3$ oder auch wohl durch $Bi_2\ O_3$
$Bi_2\ O_{3,5}$ „ „ $Bi_4\ O_7$ „ „ „ „ $2\,Bi\ O_2$, $Bi_2\ O_3$
$Bi_2\ O_4$ „ „ $Bi_2\ O_4$ „ „ „ „ $Bi\ O_2$

und das dem Wismuthoxyde entsprechende Chlorwismuth durch $Bi\ Cl_2$.

Man muss in der That glauben, dass dieses Chlorür wirklich dem Oxyde dieses Metalles entspricht, da es bei der blossen Berührung mit Schwefelsäure mit 1 Atom Wasser gänzlich in schwefelsaures Wismuthoxyd unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird.

Die vollkommene Uebereinstimmung der Atomgewichte, welche aus der specifischen Wärme des Wismuthes und der Dichtigkeit des Dampfes des Chlorürs dieses Metalles abgeleitet wurden, indem die Dichtigkeit durch Versuch zu 11,16 bestimmt worden war, während sie der Berechnung nach 10,99 betragen sollte, ist ein unzweifelhafter Beweis, durch den die vorhergehenden Versuche bekräftigt werden, und da die Zahl 1330,3 den gegenwärtigen Theorien genau genug entspricht, so muss dieses Atomgewicht, wenn auch nicht als das wahre,

auch als dasjenige angenommen werden, welches die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

II.

Ueber das Phosphoroxyd und seine Verbindungen.

Von

Le Verrier.

(Annales de Physique et de Chimie, Juli 1837. S. 257.)

Ich beabsichtige in dieser Abhandlung:

1) Die Mittel anzugeben, das Phosphoroxyd in einem völlig reinen Zustande zu bereiten, was man bisher noch nicht scheint erreicht zu haben. Die vornehmsten Eigenschaften dieses Körpers, seine Verbindung mit Wasser und die Rolle zu untersuchen, welche sie in Bezug auf starke Basen spielt.

2) Eine neue Verbindung kennen zu lehren, in welche nur Phosphor und Sauerstoff eingehen. Dieser Körper, dessen Bildung der der phosphatischen Säure analog ist, ist keine ursprüngliche Verbindung. Man muss ihn als zusammengesetzt aus Phosphorsäure und Phosphoroxyd betrachten.

Phosphoroxyd.

Das Phosphoroxyd erzeugt sich unter sehr vielen Umständen. Um es aber immer identisch in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften zu erhalten, ist es unerlässlich, das Verfahren zu befolgen, welches ich angeben will. Wenn ich bei Beschreibung dieses Verfahrens Thatsachen angegeben habe, die der Beweise bedürfen, so geschah diess nur, um schneller zur Untersuchung des Phosphoroxydes zu gelangen, dessen Kenntniss zur Untersuchung der Thatsachen unerlässlich ist, auf welche ich später zurückkommen werde.

Ich bediene mich eines Ballons, dessen Capacität ungefähr ein Litre beträgt und dessen Hals ein Decimeter hoch und zwei und ein halb Centimeter weit ist. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass der Versuch mit solchen Ballons am besten gelingt. Ich giesse ein wenig Phosphorchlorid und bringe nachher Phos-

phor, der in Stücke von einem halben Gramm zerschnitten und auf Papier getrocknet ist, in hinreichender Menge hinein, um auf dem Boden des Ballons eine Schicht von zwei Centimeter Dicke zu bilden. Ich setze nachher so viel Phosphorchlorid hinzu, um den Phosphor mit einer kleinen Menge Flüssigkeit zu bedecken, und lasse den Ballon dem freien Zutritte der Luft geöffnet. Acht oder zehn so eingerichtete Ballons sind nöthig, um zwei Grammen Oxyd leicht zu erhalten.

Nach einer mehr oder weniger langen Zeit, welche oft keine 24 Stunden übersteigt, bemerkt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke weisse Kruste von phosphatischer Säure, während man im untern Theile der Phosphorschicht durch das Glas hindurch eine gelbe an diesem Phosphor und dem Boden des Ballons anhängende Substanz sieht. Diese Substanz ist eine Verbindung von Phosphorsäure mit dem Phosphoroxyd. Ich werde sie mit dem Namen phosphorsaures Phosphoroxyd bezeichnen.

Vier und zwanzig Stunden nach dem Erscheinen der weisslichen Substanz scheint die Menge des phosphorsauren Phosphoroxydes ihr Maximum erreicht zu haben. Es muss dann das Phosphorchlorid abgegossen werden, um sich desselben bei einer neuen Operation zu bedienen, die an einander und an dem Boden des Ballons hängenden Phosphorstücke müssen losgemacht und nach und nach in kaltes Wasser gebracht werden. Auf diese Weise wird eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur vermieden, welche die Folge einer allzu schnellen Auflösung der Phosphorsäure und des überschüssigen Phosphorchlorides sein und die Zersetzung des phosphorsauren Oxydes herbeiführen würde. Das Wasser wird durch die Auflösung des phosphorsauren Phosphoroxydes bald stark gelb gefärbt und man erhält, wenn man es abgiesst und filtrirt, um den darin schwebenden Phosphor abzuscheiden, eine gelbe vollkommen helle Flüssigkeit.

Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit zersetzt sich das phosphorsaure Oxyd bei ungefähr 80° in Phosphorsäure und in eine gelbe, fein zertheilte, flockige Substanz, die sich jedoch am Boden ziemlich geschwind sammelt. Diese Substanz ist Phosphoroxydhydrat, das im Wasser fast unlöslich ist. Dieses Hydrat kann in kurzer Zeit auf einem Filter mit warmem Was-

ser gewaschen werden. Um aber ein reines, nicht durch das Papier verunreinigtes Product zu erhalten, darf das Tocknen nicht auf dem Filter vorgenommen werden. Das Hydrat muss noch feucht vom Filter genommen, auf eine Porcellanschale gebracht und dieselbe in den luftleeren Raum neben ein mit Schwefelsäure angefülltes Gefäss gesetzt werden. Dabei lässt das Oxyd nicht allein das anhängende, sondern auch das chemisch gebundene Wasser fahren. Das Hydrat zersetzt sich und es bleibt vollkommen reines Phosphoroxyd übrig.

Nimmt man das Trocknen des Oxydhydrates langsam vor, so bäckt die Substanz allmählig zusammen und zeigt sich endlich in Gestalt kleiner rother Körner, von denen einige ein krystallinisches Aussehen haben. Man kann indessen diese Körner mit Leichtigkeit zerreiben und das Oxyd in Gestalt eines sehr feinen Pulvers erhalten, welches alsdann eine schöne zeisiggelbe Farbe hat. Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man das Trocknen des Hydrates vermittelst Schwefelsäure so schnell leitet, dass es gefriert. Es lässt augenblicklich sein ganzes chemisch gebundenes Wasser fahren und man erhält alsdann, wenn man die Schale aus dem luftleeren Raume herausnimmt und das Eis schmelzen lässt, statt eines voluminösen und teigigen Hydrates, das man hinein gebracht hatte, eine grosse Menge Wasser, in dessen unterem Theile das wasserfreie Oxyd als ein gelbes sehr feines Pulver liegt. Der grössere Theil des Wassers kann vermittelst einer Pipette entfernt werden, besonders wenn man etwas erwärmt, und das übrige verschwindet schnell im luftleeren Raume.

Da die so erhaltene Substanz bei ihrer Bereitung mit Phosphorchlorid und Wasser in Berührung war, so ist es nöthig, sich davon zu überzeugen, dass sie weder Chlor noch Wasserstoff enthalte, um zu beweisen, dass sie aus Phosphoroxyd bestehe. Nun findet man aber, wenn man sie vermittelst einer gelinden Wärme in schwacher Salpetersäure auflöst, kein Chlor in der Flüssigkeit. Verbrennt man sie vermittelst einer grossen Menge Kupferoxyd, so giebt sie keine Spuren von Wasser.

Um das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoff in diesem Oxyde zu bestimmen, muss man ein bekanntes Gewicht desselben in schwacher Salpetersäure auflösen, die erzeugte Säure vermittelst eines bekannten Gewichtes vollkommen reiner

Bleiglätte bestimmen und sie völlig in Phosphorsäure umwandeln. Von dem Gewichte dieser Säure zieht man das Gewicht des in der Verbindung enthaltenen Phosphors ab. Dieses letztere giebt, nach Abzug der angewandten Substanz, die entsprechende Menge Sauerstoff.

Indem ich dieses Verfahren befolgte und das Mittel von mehreren Analysen nahm, von denen jede fast dasselbe Resultat gab, fand ich, dass das Phosphoroxyd aus 392,31 Phosphor und 50,26 Sauerstoff bestand. Es wird also durch die Formel Ph_4 O dargestellt. Man sieht, dass es um die Hälfte weniger Sauerstoff enthält als die unterphosphorige Säure.

Nach dem eben angegebenen Verfahren bereitet, ist das Phosphoroxyd pulverig und hat eine zeisiggelbe Farbe. Es ist weder in Wasser noch Alkohol noch Aether löslich; seine Dichtigkeit ist grösser als die des Wassers.

Im Augenblicke, wo man es aus dem luftleeren Raume herausnimmt, hat es weder Geruch noch Geschmack, und es erhält sich sehr gut in diesem Zustande, wenn man es der Berührung mit trockner Luft oder trocknem Sauerstoffe aussetzt. Sind aber diese Gase feucht, so zieht es Wasser an und säuert sich langsam, wobei es einen schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoffgas entwickelt. In keinem Falle leuchtet es im Dunkeln.

Mehrere Stunden lang und ohne den Zutritt der Luft einer Temperatur von ungefähr 300° unterworfen, erleidet es keine Zersetzung; es nimmt aber eine ziemlich lebhafte rothe Farbe an. Bei einer etwas höhern Temperatur, als die des siedenden Quecksilbers ist, zersetzt es sich rasch; es destillirt Phosphor, und es bleibt vollkommen weisse Phosphorsäure zurück.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, widersteht es einer sehr hohen Temperatur, und erst in dem Augenblicke, wo es Phosphor entwickelt, entzündet es sich.

Chlor wandelt es in Phosphorsäure und in Chlorphosphor um.

Chlorwasserstoffsäure in Gasform ist ohne Wirkung auf dasselbe, sowohl in der Wärme als in der Kälte. Eben so verhält sich diese Säure, wenn sie sich in Wasser aufgelöst befindet, wofern sie nur rein ist. Enthält sie Eisenoxyd, und wendet man sie siedend an, so wird das Phosphoroxyd zersetzt und es erzeugt sich ein weisser Niederschlag. Concen-

trirte Schwefelsäure giebt schweflige Säure, wenn man sie mit dem Phosphoroxyd erhitzt. Endlich wird dieser Körper durch Salpetersäure zersetzt. Ist die Säure verdünnt, so ist es nöthig, die Reaction durch eine gelinde Wärme zu unterstützen.

Mit chlorsaurem Kali gemischt, giebt es ein Knallpulver, das zuweilen während des Mischens, und ohne dass man einen Druck ausgeübt hat, detonirt. Ein geringer Druck bewirkt immer eine Explosion.

Mit Kupferoxyd gerieben, schmilzt es bei Annäherung einer glühenden Kohle, indem es geschmolzene Kügelchen zurücklässt, die eine ungemein hohe Temperatur besitzen und die vornehmlich aus Phosphorkupfer gebildet zu sein scheinen.

Verbindung des Phosphoroxydes mit Wasser.

Bei der Bereitung des Phosphoroxydes habe ich bereits gesagt, dass die gelbe und voluminöse Substanz, welche bei Erhitzung der Auflösung des phosphorsauren Oxydes erhalten wird, Oxydhydrat sei. Dieses Hydrat kann mit warmem Wasser gewaschen werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Man befreit es daher auf diese Weise von den in der Flüssigkeit enthaltenen Säuren. Unglücklicherweise lässt es sich aber durchaus nicht trocknen. Es verliert sein chemisch gebundenes Wasser sowohl im luftleeren Raume als auch an der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur. Diess nöthigte mich, meine Zuflucht zu folgendem Verfahren zu nehmen, um die Menge des darin enthaltenen Wassers zu bestimmen.

Nachdem ich es vermittelst Wasser von Phosphorsäure befreit hatte, entfernte ich das anhängende Wasser zuerst mit gewöhnlichem Alkohol, nachher mit absolutem. Durch diese Behandlung verändert es sich nicht. Der Alkohol wurde nachher gleichfalls durch völlig rectificirten Aether entfernt, und ich erhielt so eine Masse mit Aether gemischtes Hydrat. Ich brachte diese Masse sogleich in einen kleinen Ballon, ohne dem Aether Zeit zu lassen, zu verdunsten, wodurch ein Theil des Hydrates zersetzt worden wäre. An diesen Ballon brachte ich vermittelst eines Stöpsels zwei Röhren an, von denen die eine einen Strom vollkommen trocknes Wasserstoffgas hineinleitete, die andere dagegen bestimmt war, die durch den Strom von

Wasserstoffgas fortgeführten Dämpfe des Wassers und Aethers in eine Reihe von Röhren aus Chlorcalcium, die zuvor gewogen waren, zu leiten. Die Zersetzung des Hydrates erfolgte auch sogleich vollständig, da sie durch eine Hitze von 40° bis 50° unterstützt wurde. Hinsichtlich des Aetherdampfes reicht eine sehr geringe Erhöhung der Temperatur der Röhren hin, um von dem Wasserstoffstrome entfernt zu werden. Ich hatte mich übrigens durch einen vorläufigen Versuch überzeugt, dass der angewandte Aether keine Gewichtszunahme des Chlorcalciums erzeugen konnte.

Als ich darauf die Röhren mit Chlorcalcium von Neuem wog, so liess sich aus ihrer Gewichtszunahme das Gewicht des in dem Hydrate enthaltenen Wassers erkennen. Das entsprechende Gewicht des Oxydes könnte man dadurch zu erhalten glauben, dass man es mit dem Ballon wöge und von dem erhaltenen Gewichte blos das Gewicht des Ballons abzöge. Da aber dieses Oxyd mit dem Alkohol und Aether in Berührung gewesen war, so hält es immer eine gewisse Menge vegetabilischer Substanz fest zurück, welche es nöthig macht, sein Gewicht nach der Menge Phosphor, die es giebt, zu berechnen, wenn es auf eine angemessene Weise mit Salpetersäure behandelt wird.

Ich fand auf diese Weise, dass 1000 Theile des Hydrates 795 Theile Oxyd und 205 Theile Wasser enthalten. Daraus schloss ich, dass der in dem Wasser enthaltene Sauerstoff das Doppelte des in dem Oxyde enthaltenen ist und dass folglich das Hydrat des Phosphoroxydes durch die Formel $Ph_4\ O + H_4\ O_2$ dargestellt wird.

Obgleich das Hydrat des Phosphoroxydes sein Wasser beim Zutritt der Luft mit der grössten Leichtigkeit verliert, so verändert es sich doch kaum, wenn es mit Wasser gekocht wird. Setzt man diese Operation 48 Stunden lang fort, so säuert sich jedoch die Flüssigkeit ein wenig und das Oxyd verliert zum Theil sein Wasser.

Es ist nur sehr wenig im Wasser löslich, dem es die Eigenschaft giebt, die Kupferauflösungen zu schwärzen. Mit welcher Sorgfalt es auch gewaschen wird, so theilt es der Lackmustinctur immer eine röthliche Farbe mit.

Ueberlässt man es unter Wasser der directen Wirkung

der Sonnenstrahlen, so zersetzt es sich ziemlich schnell und giebt Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Bei dieser Wirkung zersetzt sich nicht allein das chemisch gebundene, sondern auch noch anderes Wasser.

Verbindungen des Phosphoroxydes mit den Basen.

Das Phosphoroxyd spielt hinsichtlich der kräftigen Basen die Rolle einer Säure. Die Salze, welche es auf diese Weise erzeugt, zersetzen sich mit Leichtigkeit. Hieraus entsteht bei ihrer Untersuchung eine Menge von Schwierigkeiten, die ich nicht völlig überwinden konnte.

Bei der Behandlung des Phosphoroxydes mit Ammoniak, Kali und Natron, wenn dieselben in Wasser aufgelöst sind, wird es schnell schwarz und vereinigt sich mit diesen Basen. Seine ursprüngliche Farbe erhält es wieder, wenn das Alkali vermittelst einer starken Säure gesättigt wird.

Diese Behandlung des Phosphoroxydes mit den in Wasser aufgelösten Alkalien kann bei der Untersuchung der daraus hervorgehenden Salze nicht angewandt werden, weil sich diese Salze bei Berührung mit Wasser schnell verändern. Die Flüssigkeit wird zersetzt; es entwickelt sich fast reines Wasserstoffgas, und wenn sich das Alkali in grossem Ueberschusse in der Flüssigkeit findet, so wird bald das ganze Phosphoroxyd in Phosphorsäure umgewandelt. Wendet man nur eine zum Sättigen des Phosphoroxydes hinreichende Menge Alkali an, so findet die Zersetzung noch statt. Blos ein Theil des Oxydes wird in Phosphorsäure umgewandelt, während der andere Theil auf den Zustand von freiem Oxyd zurückgeführt wird.

Zu diesen Nachtheilen der Behandlung mit Wasser muss man noch hinzufügen, dass die Verbindungen des Phosphoroxydes mit den Alkalien im Wasser bedeutend löslich sind; denn mit welcher Sorgfalt man auch das Wasser, worin sie enthalten sind, filtrirt, so schwärzt dieses Wasser doch immer die Kupferauflösungen stark.

Das gasförmige und vollkommen trockne Ammoniak verbindet sich mit dem trocknen Phosphoroxyde, ohne es zu zersetzen. 1000 Theile dieses Oxydes absorbiren in kurzer Zeit 48 bis 49 Theile Ammoniak, worauf das Gewicht constant

bleibt. Wenn man die daraus entstehende Verbindung als bestimmt betrachtet, so muss sie auf 214,52 Ammoniak 4423,1 Phosphoroxyd enthalten, welche letztere Menge 500 Theile Sauerstoff darstellt. Dieses Salz entspräche also einem Metallsalze, in dem der Sauerstoff der Säure das Fünffache dessen der Base sein würde.

So zubereitet lässt das Ammoniaksalz nach und nach einen Theil seines Ammoniaks beim Zutritt trockner Luft fahren. Jedoch hält es einen Theil davon fest zurück, welchen die schwachen Säuren ihm nicht entziehen können. Man muss Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure anwenden, um das Oxyd zu seiner ursprünglichen Farbe zurückzubringen, und doch ist man noch genöthigt, es 24 Stunden lang digeriren zu lassen, oder die Reaction durch Wärme zu unterstützen. Dieses Anhängen des Ammoniaks an das Phosphoroxyd bemerkt man nicht, wenn das Salz unter Wasser bereitet wurde.

Die Wirkung des Phosphoroxydes auf das in absolutem Alkohol aufgelöste Kali verdient einige Beachtung. Wenn diese Auflösung concentrirt ist, so wird das Oxyd schnell zersetzt. Ohne Zweifel findet dabei Zersetzung des Wassers statt, welche vom Kali herrührt; denn es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich phosphorsaures Kali.

Wenn aber die Auflösung verdünnt ist, so geht die Zersetzung des Oxydes langsam vor sich, und bringt man das Kali allmählig hinzu, so löst es sich darin ohne Zersetzung auf und färbt die Flüssigkeit stark roth. Man kann nur eine der Menge des Kali's entsprechende Menge auf diese Weise darin auflösen. Fährt man fort, Oxyd hinzuzusetzen, so kommt ein Zeitpunct, wo es sich blos braun färbt, ohne sich aufzulösen, und ausserdem fällt es, wenn es in hinreichender Menge hinzugesetzt wird, das ganze aufgelöste Oxyd.

Es giebt noch zwei Verbindungen des Phosphoroxydes mit Kali. Die eine enthält einen Ueberschuss von Kali und ist, wie dieses Alkali, in Alkohol löslich. Die andere enthält weniger Alkali und ist, wie das Phosphoroxyd, in Alkohol unlöslich.

Das unlösliche Salz kann nicht analysirt werden. Es zersetzt sich, während es gewaschen wird, selbst mit absolutem

Alkohol. Nach und nach verliert es seine graue Farbe; es bildet sich phosphorsaures Kali nnd reines Oxyd.

Die Zusammensetzung des löslichen Salzes schien einer annähernden Bestimmung fähig. In dem Augenblicke, wo die Auflösung sich durch Zusetzen einer neuen Menge Phosphoroxyd zu entfärben beginnt, darf sie kein freies Kali mehr enthalten und beim Filtriren derselben darf mit der Flüssigkeit nur ein identisches Salz durchgehen. Nun erzeugt aber, wenn man sie, je nachdem sie durch das Filter hindurchgeht, in schwache Schwefelsäure fallen lässt, jeder die Säure berührende Tropfen schwefelsaures Kali und Phosphoroxydhydrat, welches gefällt wird. Es ergiebt sich also daraus ein Mittel, dieses Oxyd von dem Kali abzuscheiden. Dieses Verfahren hat mich jedoch auf etwas abweichende Resultate geleitet. Ich habe dasselbe auch nur darum angegeben, weil es eine Methode an die Hand giebt, um Phosphoroxyd, dem sein Wasser entzogen war, wieder in Hydrat zu verwandeln.

Die Auflösungen des Kalkes und Baryts in Wasser verändern das Phosphoroxyd auch. Die Wirkung ist dieselbe wie beim Kali, nur ist sie langsamer. Uebrigens schützt das in diesem Falle sich bildende unlösliche phosphorsaure Salz den übrigen Theil des Oxydes gegen Zersetzung, weshalb er nicht völlig verschwindet, wie diess beim reinen Kali geschieht.

Tritt das Phosphoroxyd mit dem Salze eines höhern Oxydes in Berührung, so reducirt es unter Mitwirkung der Wärme die Base auf das niedrigste Oxyd. Die Kupfer-, Silbersalze u. s. w. reducirt es völlig und erzeugt phosphorsaure Salze und Phosphormetalle.

Mehrere Eigenschaften des Phosphoroxydes könnten es mit dem früher beschriebenen Phosphorhydrür verwechseln lassen. Es ist jedoch leicht, diese beiden Körper immer von einander vermittelst Ammoniaks zu unterscheiden, von welchem das Phosphoroxyd geschwärzt wird, während dasselbe auf das Phosphorhydrür keine Wirkung hat.

Wenn man Phosphor bei Zutritt der Luft entzündet oder ihn unter warmem Wasser durch einen Strom Sauerstoffgas verbrennt, so lässt er einen rothen Rückstand, welcher Phosphoroxyd, mit überschüssigem Phosphor gemengt, ist. Pelouze,

der diesen Körper untersuchte, fand, als er ihn von dem Ueberschusse von Phosphor durch Destillation und von der Phosphorsäure durch Waschungen abgeschieden hatte, dass er bestand aus 3 Atomen Phosphor und 1 Atom Sauerstoff. Das Phosphoroxyd, nach meinem Verfahren bereitet, enthält 4 Atome Phosphor und 1 Atom Sauerstoff. Man kann, wie mir scheint, zeigen, dass es mit dem reinen rothen Oxyde einerlei ist, woraus man schliessen muss, dass das von Pelouze befolgte Verfahren ohne Zweifel kein von jedem fremdartigen Körper freies Oxyd giebt.

Bei Vergleichung der Eigenschaften des von Pelouze beschriebenen Körpers mit denen des von mir untersuchten Oxydes sieht man, dass beide Körper fast identisch sind. Sie weichen nur dadurch von einander ab, dass der meinige die Eigenschaft hat, sich mit den Alkalien zu vereinigen, während das rothe Oxyd diese Eigenschaft nicht besitzt. Dieser Unterschied hängt jedoch von einer ganz physischen Ursache, der hohen Temperatur, ab, der das rothe Oxyd einige Zeit unterworfen werden musste, um ihm den Ueberschuss von Phosphor zu entziehen.

Wir sahen weiter oben, dass, wenn gelbes Oxyd eine lange Zeit hindurch einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, es eine ziemlich lebhafte rothe Farbe annimmt, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Nun ist aber das auf diese Weise gebildete rothe Oxyd nicht mehr fähig, sich mit den Alkalien zu verbinden, welche die Farbe desselben nicht verändern, und weil es bei dieser Umwandlung keine Veränderung erlitten hat, so müssen das rothe und das gelbe Oxyd identisch sein.

Durch dieses Resultat geleitet, suchte ich rothes Oxyd zu bereiten, welches nicht lange Zeit hindurch einer hohen Temperatur unterworfen würde. In dieser Absicht breitete ich Phosphor in einer dünnen Schicht auf einer Porcellanplatte aus und zündete ihn an. Ich erhielt auf diese Weise eine grosse Menge Oxyd, welches nur einen geringen Ueberschuss von Phosphor enthielt. Ich wusch es, um die Phosphorsäure davon abzuscheiden, und liess es nach dem Trocknen mehrere Male mit Phosphorchlorid kochen, um den freien Phosphor

davon abzuscheiden. Endlich wusch ich es von Neuem und trocknete es.

Das so bereitete rothe Oxyd besass alle Eigenschaften des gelben Oxydes. Diejenigen seiner Theile, welche bei seiner Bildung keiner zu starken Hitze ausgesetzt waren, sind fähig, sich mit den Alkalien zu verbinden. Es wird also durch die Wirkung dieser Agentien schwarz, löst sich zum Theil in der Auflösung des Kali's in Alkohol auf und färbt sich roth, und dann, wenn man diese Auflösung schnell filtrirt und sie mit einer Säure behandelt, wie schon angegeben wurde, wird das Oxyd als Hydrat gefällt. Dieses Hydrat würde nach dem Trocknen wieder gelbes Oxyd geben.

Endlich unterwarf ich das rothe Oxyd, welches ich erhalten hatte, der Analyse. Ich fand darin ein wenig mehr Sauerstoff als in dem meinigen, aber weniger als in dem von Pelouze. Da nun aber nach dem bei der Analyse befolgten Verfahren die Fehler nur einen Sauerstoffüberschuss geben können, so ist es unmöglich, dass dieses Oxyd die Zusammensetzung habe, welche Pelouze bei dem von ihm untersuchten fand. Es ist also wahrscheinlich, dass die schnelle Verbrennung des Phosphors immer ein unreines Oxyd giebt; vielleicht bleibt noch ein wenig Phosphorsäure darin zurück. Wollte man reines rothes Oxyd haben, so würde es am besten sein, gelbes Oxyd 8 bis 10 Stunden lang einer Temperatur von 300° auszusetzen.

Ehe ich dazu gelangt war, mir reines Phosphoroxyd vermittelst Phosphorchlorids zu verschaffen, hatte ich schon vermittelst des Aethers eine analoge Substanz bereitet. Ich befolgte zu diesem Zwecke ein Verfahren, welches ganz dem von mir beschriebenen ähnlich war, wendete aber statt des Phosphorchlorides ganz wasserfreien Aether an. Die so erhaltene Substanz, welche dem ersten Anblick nach von dem reinen Oxyde nur darin sich unterschied, dass es eine schöne orangegelbe Farbe besitzt, enthielt eine grosse Menge vegetabilischer Substanz; denn wenn man sie in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzt, so lässt sie einen reichlichen Kohlenrückstand, während das reine Phosphoroxyd unter denselben Umständen nur vollkommen weisse Phosphorsäure zurücklässt.

Diese Substanz scheint eine bestimmte Verbindung zu sein; e enthält immer die nämliche Menge vegetabilischer Substanz. an kann sich leicht davon überzeugen, wenn man das in r enthaltene Phosphoroxyd durch seine Umwandlung in ıosphorsäure bestimmt. Ich fand auf diese Weise, dass 1000 heile 903 Theile Phosphoroxyd und 97 Theile vegetabilischer ıbstanz enthalten.

Die meisten Eigenschaften des reinen Oxydes finden sich dieser Substanz wieder. Wir wollen vornämlich die Puncte trachten, in denen sie davon abweicht.

Sie hat eine ziemlich dunkle orangegelbe Farbe. Sie giebt n zeisiggelbes Hydrat, das beim Gefrieren im luftleeren Raume ersetzt wird, und bei diesem Versuche verwandelt sich die arbe plötzlich in Orangegelb.

Keine Wirkung ist fähig, ihr die darin enthaltene vegetalische Substanz zu entziehen. Lässt man sie 48 Stunden lang itweder im wasserfreien Zustande oder als Hydrat kochen, so rändert sie sich nicht. Im Augenblick, wo man dieses Hyrat in den luftleeren Raum setzt, um es zu trocknen, wird es it leuchtenden, in der Dunkelheit sichtbaren Wolken umgeben. iese Wolken erzeugen sich nicht mehr, wenn der Substanz s Wasser entzogen ist. Wenn man sie aber bis zu einer emperatur von 150° erhitzt, giebt sie einen starken Phosphorasserstoffgeruch von sich und umgiebt sich von Neuem mit uchtenden Dämpfen, ohne sich jedoch bei dem Zutritte der uft zu entzünden. Es findet eine Zersetzung der vegetabilihen Substanz und des Oxydes statt, das Product wird sehr uer und lässt endlich eine mit Kohle gemischte rothe Subanz zurück.

Entzündet man sie beim Zutritte der Luft, so giebt sie eien kohligen Rückstand. Dasselbe ist der Fall, wenn man sie Chlorgas bringt.

Die Salpetersäure löst dieselbe ohne Rückstand auf; sie rbindet sich mit den Alkalien.

Die vegetabilische Substanz, welche in diese Verbindung ngeht, ist wahrscheinlich Aether. Ich will kurz die Gründe ıgeben, auf welche diese Meinung sich stützt.

Ich habe bei der Bereitung der Substanz durch Aether eine Veränderung an diesem Aether wahrnehmen können.

Wenn man annimmt, dass sie aus einer Proportion Aether 468,58 und aus der weiter oben durch Ammoniak bestimmten Proportion Phosphoroxyd 4423,1 besteht, so findet man, dass 1000 Theile 904,2 Phosphoroxyd und 95,8 vegetabilische Substanz enthalten, ein Resultat, das mit dem übereinstimmt, welches die directe Analyse dieser Substanz gab.

Der Aether verbindet sich nicht direct mit dem Phosphoroxyde, wohl aber, wenn es mit Phosphorsäure verbunden ist, und während der Bildung dieses Salzes.

Jedoch ist, um jeden Zweifel zu heben, eine Elementaranalyse nöthig.

Verbindung des Phosphoroxydes mit der Phosphorsäure.

Ich habe schon erwähnt, unter welchen Umständen sich diese Verbindung bildet. Sie ist sehr löslich im Wasser, was ein Mittel darbietet, sie durch Filtriren vom überschüssigen Phosphor abzuscheiden, nicht aber von der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure und der Chlorwasserstoffsäure, welche sich in freiem Zustande befinden. Da übrigens diese Säuren durch kein Agens gefällt werden können, welches nicht zugleich die Verbindung der Phosphorsäure mit dem Phosphoroxyde zersetzte, so darf man bei der Analyse dieser Verbindung kein Wasser gebrauchen. Nur dadurch, dass man die Eigenschaft des phosphorsauren Phosphoroxydes benutzt, sich in Alkohol aufzulösen und durch Aether daraus gefällt zu werden, lässt es sich von dem Phosphor und den freien Säuren abscheiden.

In dieser Absicht wasche ich zuerst die Ballons, in denen sich die Verbindung gebildet hat, mit Aether, um den grösseren Theil der freien Säuren wegzunehmen, behandle den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, welcher das phosphorsaure Phosphoroxyd, den Phosphor und den Rest der fremden Säuren auflöst, und filtrire nachher, um den nicht aufgelösten Phosphor abzuscheiden. Indem ich alsdann zu der filtrirten Flüssigkeit rectificirten Aether hinzusetze, wird das Salz allein gefällt, alle fremdartigen Substanzen bleiben aufgelöst und werden durch hinreichendes Waschen mit Aether entfernt. Obgleich diese Behandlung ein von freien Säuren gereinigtes Product geben kann, so rathe ich doch, das Salz von Neuem in

Alkohol aufzulösen und es zum zweiten Male durch Aether zu fällen.

Das Product, in eine Schale gebracht, wird von dem grössern Theile des Aethers vermittelst einer Pipette befreit, der übrige Theil des Aethers verschwindet über Nacht, wenn man das Gefäss im luftleeren Raume neben Schwefelsäure bringt.

Das so erhaltene phosphorsaure Phosphoroxyd hält eine kleine Menge vegetabilischer Substanz zurück, von der ich es nicht befreien konnte. Es zeigt sich in Gestalt einer orangefarbigen Substanz, die sich leicht pulvern lässt. Es besitzt keinen Geruch und nur einen sehr geringen Geschmack; es zieht langsam die Feuchtigkeit der Luft an.

Im Augenblicke, wo man es bereitet hat, ist es im Wasser und Alkohol, die es gelb färbt, völlig löslich; es verliert aber bald diese Eigenschaft und zersetzt sich in Phosphorsäure und Phosphoroxyd.

Seine Auflösung in Wasser zersetzt sich freiwillig in wenig Stunden in Phosphorsäure oder Phosphoroxydhydrat, welches gefällt wird. Das Hydrat wird sogleich gefällt, wenn die Flüssigkeit bis gegen 80° erhitzt wird. Setzt man zu dieser Auflösung ein Alkali, so wird sie sehr braun, ohne aber einen Niederschlag zu geben. Ohne Zweifel bildet sich alsdann ein in Wasser lösliches Doppelsalz. Dieses Doppelsalz zersetzt sich in der Wärme und fällt das Oxyd in Verbindung mit einem Theile des Alkali's.

Um das Verhältniss der Phosphorsäure zum Phosphoroxyde in diesem Salze kennen zu lernen, ist es das Beste, irgend ein Gewicht davon in Wasser aufzulösen und das Oxyd in der Wärme zu fällen, nachher zu filtriren und das Oxyd wegen seiner leichten Auflöslichkeit in Wasser, wenn es sich im Zustande des Hydrates befindet, schleunigst zu waschen. Die in der filtrirten Flüssigkeit enthaltene Menge Phosphorsäure bestimmt man nach dem gewöhnlichen Verfahren. Es würde aber nicht hinreichen, das Oxyd zu trocknen und sein Gewicht zu bestimmen; denn in Folge seiner Behandlung mit Alkohol und Aether hat es eine gewisse Menge vegetabilischer Substanz zurückbehalten, welche nöthigt, es durch seine Umwandlung in Phosphorsäure zu bestimmen.

Ich fand durch dieses Verfahren, dass auf eine 40 Theile

Sauerstoff enthaltende Menge Oxyd die entsprechende Menge Phosphorsäure 156 Theile desselben enthielt. Diese letztere Zahl muss etwas zu gross sein wegen der geringen Auflöslichkeit des Phosphoroxydhydrats. Wenn man daher das einfachere Verhältniss 40 zu 150 oder 4 zu 15 annimmt, so erhält man zur Darstellung des phosphorsauren Phosphoroxydes die Formel $\frac{3}{4} Ph_2 O_5 + P_4 O$. Man wird ohne Zweifel bemerken, dass, wenn die Gesetze der Salze mit metallischen Basen auf diese Zusammensetzung angewendet werden, sie ein Sesquiphosphat darstellt. Wollte man sie als eine ursprüngliche Verbindung betrachten, so erhielte sie die verwickelte Formel $Ph_{22} O_{19}$.

Ich will noch hinzufügen, dass die übrig bleibende vegetabilische Substanz, mit dieser Substanz verbunden, wegen der Behandlung, der sie unterworfen wurde, die Besorgniss erwecken könnte, dass das Verhältniss der Phosphorsäure zum Phosphoroxyd nicht dasselbe sei wie bei der reinen Substanz.

Ungeachtet der geringen Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese würde es sehr interessant sein, das phosphorsaure Phosphoroxyd im völlig reinen Zustande darzustellen. Diess gelang mir nicht, und selbst nach einer grossen Anzahl von Versuchen konnte ich es nicht dahin bringen, dass es nicht mehr durch eine kleine Menge vegetabilischer Substanz verunreinigt war.

Wir wollen jetzt einen Blick auf die Bildung des phosphorsauren Phosphoroxydes werfen, die der der phosphatischen Säure analog ist.

Phosphorchlorid und Aether wirken bei der schon angegebenen Bereitung nicht als chemische Agentien, sie haben blos zum Zwecke, den Phosphor, welchen sie auflösen, in einem gehörig zertheilten Zustande der Wirkung des Sauerstoffes der Luft darzubieten. Die Bereitung der Substanz durch Aether schliesst die Vorstellung aus, dass das Phosphorchlorid bei seiner Anwendung dem Producte Phosphor hergebe, und die Bereitung durch Phosphorchlorid dagegen zeigt, dass bei der Anwendung von Aether keineswegs dieser Körper dem Phosphoroxyde Sauerstoff hergebe.

Die Auflösung des Phosphors in Phosphorchlorid und die

im Aether absorbiren den Sauerstoff der Luft schnell, wie man sich davon überzeugen kann, wenn man sie mit einer bestimmten und messbaren Menge dieser Gasart in Berührung bringt. Von diesem Sauerstoffe rührt die Bildung des phosphorsauren Phosphoroxydes her. Wenn man mit Phosphorchlorid und mit Aether arbeitet, so überzeugt man sich davon, da man bemerkt, dass, wenn man statt der Luft Kohlensäure, Wasserstoff u. s. w. anwendet, man kein Product erhält.

Da das Erscheinen des phosphorsauren Phosphoroxydes gewöhnlich erst nach Verlauf von 24 Stunden stattfindet, so könnte man denken, dass sich zuerst Phosphorsäure bilde und dass nachher sich unter ihrem Einflusse das phosphorsaure Phosphoroxyd erzeuge. Aber nach dieser Hypothese müsste, wenn man zu seiner Bereitung Phosphorchlorid oder Aether verwendete, welche schon gedient hätten, das Product sich eher zeigen. Diess findet nicht statt. Es ist übrigens bekannt, dass durch die directe Wirkung des Sauerstoffes und in der Kälte sich nie reine Phosphorsäure bildet.

Man kann also schliessen, dass das phosphorsaure Phosphoroxyd unmittelbar durch die Wirkung des Sauerstoffes der Luft ensteht, wie diess bei der phosphatischen Säure der Fall ist.

Es fragt sich aber, unter welchen Umständen diese Wirkung phosphatische Säure und in welchen Fällen sie dagegen phosphorsaures Phosphoroxyd erzeugt.

Wendet man bei der Bereitung Aether an, der nicht von Wasser befreit ist, so erhält man nur phosphatische Säure und kein phosphorsaures Phosphoroxyd. Diess hat mich auf den Gedanken gebracht, dass der erstere dieser Körper sich bilde, wenn bei der Bereitung Wasser damit in Berührung kommt, und es erklärte sich alsdann die sich auf der Oberfläche des Productes zeigende phosphatische Säure aus der beständigen Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft. Da ich aber bei Anwendung des Phosphorchlorides und eines Stromes trockner Luft viel phosphatische Säure erhielt, so ist diese Erklärung nicht zulässig.

Es bleibt jetzt keine andere Hypothese mehr übrig als die, welche durch die Zusammensetzung der beiden Verbin-

erst mit einander vermischt habe. Um diese zwei Species von einander zu unterscheiden, beschränke ich den Namen Nacrit und lege ihn blos einem Mineral aus Amerika bei, das von mir im Jahre 1827 analysirt und beschrieben wurde. Dem andern Mineral, aus Irland, werde ich den Namen *Talcit* geben; wie ihm dieser Name wahrscheinlich von Kirwan gegeben wurde. Siehe dessen Mineralogie B. I. S. 149.

Nacrit. Das einzige Exemplar dieses Minerals, welches ich gesehen habe, erhielt ich vor ungefähr zehn Jahren vom Dr. Torrey zu New-York. Auf dem dabei befindlichen Zettel war es bezeichnet als grüner Glimmer in Glimmerschiefer aus Braunschweig im Staate Maine. Das Exemplar bestand aus hellgrünen Schuppen, die ungleichmässig in einem Gesteine zerstreut waren, welches vornehmlich aus Quarz nebst vielem Eisenkies bestand.

Die Farbe der Schuppen ist weiss mit einem schönen Schatten von hellem Smaragdgrün.

Glanz stark und perlmutterartig.

Besteht aus Platten, die biegsam, aber nicht elastisch sind. Unter dem Mikroskope betrachtet, haben sie einige Dicke.

Es hat eine sehr deutliche Spaltbarkeit parallel den breiten Seiten der Schuppen. Sie bieten einige undeutliche Anzeichen von zwei andern Spaltungsrichtungen dar, die auf ein schiefes vierseitiges Prisma als Grundform hindeuten.

Durchscheinend. Anfühlen nicht fettig.

Sehr weich. Specifisches Gewicht 2,788.

Nach dem Glühen behalten sie immer noch ihren perlmutterartigen Glanz bei, haben aber ihre grüne Farbe verloren und sind silberweiss geworden.

Vor dem Löthrohre schmilzt es schwer. Seine Bestandtheile sind folgende:

Kieselerde	64,440	60,20
Thonerde	28,844	30,83
Eisenoxydul	4,428	3,55
Wasser	1,000	5,00
	98,712 *)	99,58 **)

*) Nach meiner Analyse.

**) Gelber erdiger Talk von Merowitz, analysirt von John. Journal des Mines XXIII, 384.

phosphorsauren Phosphoroxydes die Meinung des Chemikers, wenn diess nöthig wäre, bestätigen würde, welcher die phosphatische Säure zuerst als eine aus bestimmten Verhältnissen bestehende Zusammensetzung der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure betrachtete. Es schien jedoch, als wollten einige Chemiker diese Ansicht nicht annehmen.

Die constante Beschaffenheit des Verhältnisses der Phosphorsäure zur phosphorigen Säure bei der phosphatischen Säure, wenn sie als eine Verbindung der zwei ersten betrachtet wird, zeigte eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen an. Sie würden aber ohne Zweifel in dieser Zusammensetzung, um sie ohne Widerrede zu charakterisiren, irgend eine Eigenschaft zu sehen gewünscht haben, welche sich weder in der Phosphorsäure noch in der phosphorigen Säure befände.

Alle diese Bedingungen sind bei dem phosphorsauren Phosphoroxyd erfüllt. Das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoff ist darin constant, und wir haben gesehen, dass es merkwürdige ihm eigenthümliche Eigenschaften besitzt.

Dieser Körper bietet also ein Beispiel von einem wirklichen Salze dar, wo der Phosphor, indem er sich mit dem Sauerstoffe verbindet, unbestritten die Säure und die Base liefert, und es ist kein Grund mehr vorhanden, dieselbe Thatsache in Betreff der phosphatischen Säure anzunehmen.

III.

Bemerkungen über einige Mineralien.

Von

Thomas Thomson.

Professor der Chemie an der Universität zu Glasgow.

(Aus den Records of general science, Nr. XVII., Mai 1836, S. 332.)

I. Nacrit und Talcit.

Einige Exemplare, die ich kürzlich aus Irland durch die Güte Dr. Scoulers, Professor der Mineralogie an der Royal Dublin Society, erhielt, setzten mich in Stand, mich davon zu überzeugen, dass ich in meiner Mineralogie (Vol. I. S. 244.) zwei verschiedene Mineralspecies unter dem Namen *Na-*

Nach den Schuppen berechnet, die augenscheinlich reiner als die Krystalle sind, ist das Mineral ein Thonerdesesquisilicat Die Menge Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Manganoxydul und Wasser ist in den beiden analysirten Exemplaren so verschieden, dass dieselben nicht als wesentlich für die Zusammensezzung des Minerals betrachtet werden können.

II. Holmit.

Vorigen November erhielt ich von Finch ein kleines Exemplar von einem Mineral, das er von Warwick, in dem Staate New-York nahe am Hudson, mitgebracht hatte.

In Amerika führte es den Namen Bronzit. Es wurde von einem meiner Zöglinge einer chemischen Analyse unterworfen. Da er aber einige unerwartete Schwierigkeiten fand, so wurde ich bewogen, die wenigen übrig gebliebenen Körner zu untersuchen. Ich entdeckte Zirkonerde darin. Aber die in meinem Besitze befindliche geringe Menge hinderte mich, es einer genauen Analyse zu unterwerfen, da mein Exemplar schon bei der Untersuchung über die Natur der Bestandtheile erschöpft war. Zum Glück erhielt ich gegen den Anfang des jetzigen Jahres eine kleine Schachtel mit Mineralien vom Dr. Holmes zu Montreal, und unter andern auch ein ziemlich grosses Exemplar des vermeintlichen Bronzites. Ich ersuchte meinen Freund und Schüler Richardson, es zu analysiren, was er mit seiner gewöhnlichen Genauigkeit that.

Da dieses Mineral augenscheinlich neu ist, so gab ich ihm den Namen Holmit als einen kleinen Tribut der Dankbarkeit gegen den Dr. Holmes zu Montreal, dem ich so viele neue und merkwürdige Mineralien aus Canada und den vereinigten Staaten von Amerika verdanke.

Farbe dunkel rothbraun. Glanz halbmetallisch.

Gefüge blätterig, blos mit einer bemerkbaren Spaltbarkeit. Die Platten oder Blätter, in die es sich zerspaltet, sind elastisch wie die des Glimmers, können aber nicht so dünn erhalten werden.

Durchsichtig in dünnen Platten.

Härte 6. Specifisches Gewicht 3,098.

Vor dem Löthrohre verliert es seine Farbe und wird undurchsichtig. Mit kohlensaurem Natron erleidet es keine Ver-

änderung. Mit Borax schmilzt es zu einer farblosen durchsichtigen Perle, die ein Skelett von Kieselerde enthält. Die Phänomene mit doppeltphosphorsaurem Natron sind dieselben, ausgenommen, dass die Perle in der reducirenden Flamme eine grünlich - gelbe Farbe erhält. Seine Bestandtheile sind folgende:

		Atome.
Kieselerde	19,35	9,68
Thonerde	44,75	19,88
Zirkonerde	2,05	0,54
Eisenoxyd	4,80	0,96
Manganoxydul	1,35	0,30
Kalk	11,45	3,27
Magnesia	9,05	3,62
Wasser	4,55	4,04
Flusssäure	0,90	0,72
	98,25.	

Nehmen wir an, dass die Flusssäure in Verbindung mit Kalk gewesen sei, so reducirt sich diese Base auf 2,55 Atome. Die Atome der Basen belaufen sich auf 27,85, während die der Kieselerde 9,68 betragen. Nun ist der dritte Theil von 27,85 9,28. Daher ist es einleuchtend, dass das Mineral aus 3 Atomen Base mit einem Atome Kieselerde besteht. Die Formel für diese Zusammensetzung ist folgende:

$$11\ Al_3\ S + 2\ Mg_3\ S + 1\tfrac{1}{2}\ Ca_3\ S + \left\{ \begin{matrix} Zr \\ f \\ mn \end{matrix} \right\} 3\ S + 2\ Aq.$$

Es ist ein vierfaches Thonerdesalz und kann zwischen Bergleder und Perlstein im I. Bde. S. 390 meiner Mineralogie gesetzt werden.

Wird unter Bronzit das verstanden, was gewöhnlich Schillerspath genannt wird, dann ist der Holmit ein ganz verschiedenes Mineral.

III. Anthophyllit und Schillerspath.

Unter einer Menge von Mineralien, die Dr. Holmes zu Montreal mir während des gegenwärtigen Winters übersandte, befand sich ein ziemlich grosses Exemplar, als dessen Fundort Perth in Obercanada angegeben wurde. Es bestand aus einer Zusammenhäufung unvollkommener Krystalle, die sehr viel von dem Aussehen des Anthophyllites hatten. Sein specifisches Gewicht war 2,707, und seine Bestandtheile waren folgende:

		Atome.
Kieselerde	57,60	28,8
Thonerde	3,20	1,42
Eisenoxydul	2,10	0,46
Kalk	3,55	1,01
Magnesia	29,30	11,9
Wasser	3,55	3,1
	99,3.	

Daher ist seine Zusammensetzung:

$4\ Mg\ S_2 + (\frac{1}{2}\ Al + \frac{1}{3}\ Ca + \frac{1}{6}\ \mathfrak{f})\ S_2 + Aq.$

Wenn der Leser S. 207 im ersten Bande meiner Minera logie aufschlägt und die Analysen des Anthophyllites vergleich so wird er sich überzeugen, dass das amerikanische Exempl ein Anthophyllit sei, wie seine äusseren Charaktere anzeige Aber bei den von Vopelius, L. Gmelin und mir analysi ten Exemplaren von Anthophyllit sieht man, dass nicht wen ger als 13 Procent Eisenoxydul darin waren, während in de amerikanischen Exemplare blos 2,1 Procent enthalten sin Hieraus schliesse ich, dass Eisenoxydul kein wesentlicher B standtheil des Anthophyllites sei. Da Kalk und Thonerde einem der analysirten Exemplare gänzlich fehlen, so könn sie keine wesentlichen Bestandtheile sein. Der grosse Unte schied in dem Betrage des Wassers und seine Abwesenheit einem der Exemplare macht es unwahrscheinlich, dass es die chemische Zusammensetzung des Anthophyllites eingeh Daher bin ich geneigt, zu schliessen, dass der Anthophyllit, wen er frei von aller fremdartigen Substanz erhalten werden könnt ein wasserfreies Magnesiabisilicat sein und durch $Mg\ S_2$ da gestellt werden würde.

Schillerspath im Gegentheil ist ein wasserhaltiges Magn siabisilicat oder $Mg\ S_2 + Aq.$

Wir dürfen nach diesem nicht darüber erstaunt sein, da Schillerspath specifisch leichter als Anthophyllit ist und da zwischen den beiden Mineralien eine gewisse Aehnlichk besteht.

IV. *Deweylit.*

Ich erhielt ein kleines Exemplar dieses Minerals vo Dr. Holmes, unglücklicherweise aber vergass ich, seine Fundort aufzuzeichnen, und bemerkte blos, dass es in Ame

rika analysirt worden war und dass es folgende Bestandtheile enthielt:

Kieselerde	40
Magnesia	40
Wasser	20
	100.

Das Exemplar machte eine amorphe Masse aus und war ungefähr noch einmal so gross als ein Taubenei.

Sein Gefüge ist körnig und seine Farbe hell gelblich-weiss. Bruch splitterig.

Durchscheinend an den Kanten. Harzglanz. Lässt sich leicht pulvern.

Härte 2,5. Specifisches Gewicht 2,2474.

Vor dem Löthrohre für sich allein wird es weiss und undurchsichtig. Mit kohlensaurem Natron schmilzt es zu einer Perle, welche ganz das Aussehen von Email hat, in der Hitze weiss ist, aber nach erfolgter Erkaltung eine rothe Farbe annimmt. Mit Borax schmilzt es unter geringem Aufbrausen zu einer durchsichtigen farblosen Perle. Mit doppeltphosphorsaurem Natron schmilzt es weder in der reducirenden noch in der oxydirenden Flamme, aber die Probe nimmt das Aussehen von Email an, gerade als wäre sie mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden.

Die Bestandtheile des Minerals sind folgende:

Kieselerde	41,42	20,71	8,8	
Magnesia	25,53	9,41	4,0	
Natron	6,25	1,56	0,66	
Thonerde	4,47	1,98	0,84	1,01
Ceriumoxyd	3,57	0,40	0,17	
Eisenoxyd, eine Spur	—	—	—	
Wasser	19,86	17,05	7,23	
	101,10.			

Aus diesen Bestandtheilen können wir folgende Formel für seine Zusammensetzung ableiten:

$4\ Mg\ S_1 \frac{1}{2} + (\frac{4}{5}\ Al + \frac{1}{5}\ Ce)\ S_1 \frac{1}{2} + NS_2 + 7\ Aq.$

Keine bekannte Mineralspecies stimmt mit dieser Formel hinsichtlich seiner Zusammensetzung überein. Wäre es nicht wegen der Anwesenheit von NS_2, so könnte man annehmen, sie sei vom edeln Serpentin blos dadurch verschieden, dass es zweimal so viel Wasser enthalte, als in die Zusammensetzung

dieses letzteren Minerals eingeht. Auf alle Fälle muss der Deweylit eine neue Mineralspecies ausmachen.

V. *Amphodelit.*

Diesen Namen gab Nordenskiöld einem Mineral, das er in dem Kalksteinbruche von Lojo in Finnland fand. Berzelius giebt eine kurze Beschreibung desselben zugleich mit der Analyse von Nordenskiöld in seinem Jahresberichte für 1833, S. 174.

Voriges Jahr erhielt ich ein kleines Exemplar eines Minerals vom Dr. Holmes zu Montreal, dessen Aehnlichkeit mit dem Amphodelit von Nordenskiöld mir auffiel, so weit ich es nach der von Berzelius gegebenen Beschreibung beurtheilen konnte. Der Fundort war Brytown in Obercanada.

Das Exemplar war eine amorphe Masse, die nicht viel grösser war als ein Taubenei. Ich konnte keine Spaltbarkeit an ihm entdecken, noch einigen Anschein von Krystallisation, während an Nordenskiöld's Exemplare zwei Spaltungsrichtungen bemerkt werden konnten, die in einem Winkel von 94° 19′ zusammentrafen.

Die Farbe dieses Minerals war zum Theil weiss und zum Theil hell rosenroth, ungleichmässig vertheilt und allmählig in einander laufend, so dass es ungewiss bleibt, wo die eine beginnt und die andere aufhört. Kleine olivengrüne Flecken und Puncte durchdringen die Masse, die höchst wahrscheinlich von einer fremdartigen Substanz herkommen, aber in zu geringer Menge vorhanden und zu innig mit dem Steine verbunden sind, um sich trennen zu lassen.

Gefüge körnig. Glanz zwischen Glas- und Harzglanz. Durchscheinend an den Kanten.

Härte ungefähr 6, oder nicht viel weicher als Feldspath. Specifisches Gewicht 2,8617.

Es wurde in meinem Laboratorio mit grosser Sorgfalt von John Tennant analysirt. Folgende Tabelle zeigt die Bestandtheile der amerikanischen Varietät und des lappländischen Amphodelites, der von Nordenskiöld analysirt wurde.

	Nordenskiöld.	Tennant.
Kieselerde	45,80	45,80
Thonerde	35,45	26,15
Kalk	10,15	16,25
Magnesia	5,05	2,95
Eisenoxydul	1,70	4,70
Wasser	1,88	2,00
	100,03	97,85.

Die Kieselerde ist in beiden Exemplaren genau in derseln Menge vorhanden. Die Totalsumme der Basen ist in bein gleich, obgleich das Gewicht der einzelnen Bestandtheile weicht. Folgende Formeln stellen die Zusammensetzungen ider Varietäten dar:

ppländische Varietät $3\,Al\,S + (\frac{11}{21}\,Ca + \frac{8}{21}\,Mg + \frac{2}{21}\,f)\,S$.

merikanische Varietät $2\,Al\,S + \left\{\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ f \end{matrix}\right\} S_2$

Ich halte es für wahrscheinlich, dass diese beiden Varieten eine fremdartige Substanz enthalten und dass die Unterhiede zwischen ihnen von diesem Umstande herrühren.

VI. Weissit.

Der Name Weissit wurde von Trolle Wachtmeiter einem Minerale gegeben, das in nierenförmigen Stücken ıgefähr von der Grösse einer Haselnuss in Chloritschiefer ı Erick Matt's Grube zu Fahlun in Schweden vorkommt.

Gegen das Ende des vorigen Jahres erhielt ich vom Dr. olmes zu Montreal ein Exemplar eines Minerales von Poton in Niedercanada, das er durch den Namen Grauer Chlot unterschied. Dieses Exemplar steht in naher Verwandtchaft mit dem Weissit von Trolle Wachtmeister.

Seine Farbe ist aschgrau, mit einem geringen Anstriche on Blau.

Das Gefüge ist schieferig. Harzglanz. Bruch eben.

Undurchsichtig. Es fühlt sich nicht seifenartig an, jedoch ührt es in Canada den Namen Seifenstein.

Härte 1,75. Es lässt sich leicht mit dem Nagel kratzen und scheint weicher als der Selenit.

Specifisches Gewicht 2,8263.

Auf meine Bitte wurde es von John Tennant in mei-

[illegible] Laboratorio analysirt, der die folgenden Bestandtheile enthielt:

		Atome.
Kieselerde	55,05	27,5
Thonerde	22,60	10
Eisenoxydul	12,60	2,8
Kalk	1,40	0,4
Magnesia, nebst einer Spur von Mangan	5,70	2,2
Wasser	2,25	2
	99,6.	

Die durch die Mengen angezeigte Formel ist $2\ Al\ S_2 + (\frac{2}{3}\ f + \frac{1}{3}\ Mg)\ S_2$.

Trolle Wachtmeister fand in seinem Weissit folgende Bestandtheile:

		Atome.
Kieselerde	50,69	29,84
Thonerde	21,70	9,64
Magnesia	8,99	3,60
Eisenoxydul	1,43	0,31
Manganoxydul	0,63	0,14
Kali	4,10	0,68
Natron	0,68	0,17
Zinkoxyd	0,30	0,05
Wasser m. Ammoniak	3,20	2,84
	100,72.	

Die aus diesen Mengen hervorgehende Formel ist:

$$2\ Al\ S + (\tfrac{8}{11}\ Mg + \tfrac{2}{11}\ K + \tfrac{1}{11}\ f)\ S_2 + \tfrac{1}{2}\ Aq.$$

Nach Vergleichung der Analysen dieser zwei Mineralien halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass die einzigen wesentlichen Bestandtheile $Al\ S_2$, während alle andre zufällige Unreinigkeiten sind. Lässt man diese Annahme gelten, so ist der Weissit blos eine unreine Varietät des Nacrites, der zu Anfange beschrieben worden ist.

VII. *Magnesit.*

Im ersten Bande meiner Mineralogie S. 178 habe ich eine unvollkommene Beschreibung dieses Minerals gegeben, das in dem Mergelkalksteine um Paris vorkommt, von Alexander Brogniart zuerst beachtet und von Berthier analysirt wurde. Da ich niemals ein Exemplar dieses Minerals gesehen hatte, so war meine Beschreibung nothwendigerweise unvollkommen.

In einer vorigen October vom Dr. Holmes erhaltenen Schachtel voll Mineralien befand sich ein kleines Exemplar, das als wasserfreier Deweylit bezeichnet war. Dieses Exemplar stimmte genau mit dem Magnesit überein, so weit ich es nach Berthier's Beschreibung beurtheilen konnte. Ich will noch hinzusetzen (da Berthier es anzugeben vergessen hat), dass das specifische Gewicht 2,0964 beträgt und dass das Mineral undurchsichtig ist. Es wurde von John Tennant analysirt. Ich werde Berthier's Analyse des Magnesites danebenstellen, damit der Leser urtheilen könne, in wie weit sie übereinstimmen.

	Berthier.	Tennant.
Kieselerde	54	50,70
Magnesia	24	23,65
Thonerde	1,4	3,55
Eisenoxydul	—	1,70
Wasser	20,1	20,60
	99,5	100,2.

Das französische Exemplar ist am reinsten; aber die Formel für beide, mit Weglassung der Unreinigkeiten, wie sie sich aus der Vergleichung der beiden Analysen ergeben, ist:

$$Mg\ \dot{S}_3 + {}_2Aq.$$

Das Mineral ist also ein wasserhaltiges Magnesiatrisilicat.

IV.

Analyse des in den Umgebungen von Autun gefundenen Nontronites.

Von

JACQUELAIN,
Präparateur an der école centrale.

(*Annales de Chimie et de Physique*, Sept. 1837. S. 101.)

Der Nontronit wurde schon von Dufrenoy im Departement Aveyron in kleinen Haufen in dem Sandsteine gefunden, welcher den Granit von dem Lias trennt. Berthier hat die Varietät beschrieben und analysirt, welche in dem Dorfe Saint-Pardoux in dem Bezirke Nontron in Dordogne gefunden wird.

Der Nontronit, welchen ich untersucht habe, findet sich bei Montmort, im Bezirke Autun im Departement der Saône und Loire. Er ist in kleinen Stücken im Granite in zersetztem Zustande verbreitet (die ganze Gegend besteht aus Granit). Er

ist amorph, undurchsichtig. Seine Farbe aussen und inwendig ist grünlich-gelb oder zeisiggelb. Er hat ein thoniges Aussehen, einen körnigen sehr dichten Bruch, lässt sich durch den Nagel ritzen und fühlt sich fettig an. Die meisten Nieren sind von krystallisirter Orthose durchdrungen, deren Veränderung sich oft bis in die Mitte der Stücken deutlich zeigt, in denen der Feldspath sich gleichsam eingemengt befindet. Einige Stücken scheinen auf der Oberfläche zugleich geglättet und gefurcht worden zu sein durch Reiben und Druck der beiden Oberflächen an einander. Einem starken Glühen unterworfen, verliert er Wasser in constanter Menge und nimmt die Farbe des Colcothars an.

Die Schwefel-, Chlorwasserstoff- und Salpetersäure greifen ihn bei Wärme mit der grössten Leichtigkeit an, wofern er gepulvert ist. Sie lassen einen Absatz von halb gallertartiger selerde, während die Auflösung mit Cyankaliumeisencyanür einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau giebt. Folgendes sind die Resultate meiner Analyse. Ich stelle sie neben die von Berthier erhaltenen Resultate, damit mit einem einzigen Blicke der Unterschied übersehen werden könne, der sich in den mineralogischen Formeln nothwendigerweise kundgeben muss.

Diese geringe Verschiedenheit lässt sich übrigens aus den verschiedenen Fundorten erklären, denen die Proben angehören:

	Zusammensetzung in 100 Theilen.	Sauerstoff.	Atomenmenge.	
Kieselerde	41,31	21,448	13,9	14
Wasser	18,63	16,562	10,7	11
Eisenoxyd	35,69	10,943	7, 0	7
Thonerde	3,31	1,543	1,0	1
Kupferoxyd	0,90 }	0,236	hors de ligne	
Kalk	0,19 }			
Zinkoxyd	Spuren			
	100,03.			

$7 Fe Si + Al Si_7 + 11 Aq.$

Nontronit nach Berthier.

		Sauerstoff.		
Kieselerde	44,00	22,9	2,16	4
Wasser	18,70	16,6	1, 5	3
Eisenoxyd	29,00	8,9 }	1, 0	2
Thonerde	3,60	1,7 }		
Magnesia	2,10	0,8		
Thon	1,20			
	98,60.			

Berechnet von Beudant:

$Fe\ Si_2 + Aq.$

Berechnet von Berthier:

$10 Fe\ Si_2 + Al\ Si_2 + Mg\ Si_2$, ohne das Wasser.

Zahlen, die ich aus den Angaben oder den Hunderttheilen Berthier's berechnet habe:

	Sauerstoff.		
Kieselerde	23,01	28,39	28
Wasser	16,62	20,49	20
Eisenoxyd	8,89	10,97	11
Thonerde	1,67	2,09	2
Magnesia	0,81	1,00	1.

$11 Fe\ Si_2 + 2 Al\ Si_2 + Mg\ Si_2 + 20 Aq.$

Wenn man sich an die Unwissenheit erinnert, in der man sich noch in Betreff der Zusammensetzung der Oxydhydrate und in Betreff der verschiedenen Verbindungen befindet, deren sie mit der Kieselerde als Hydrate fähig sind; wenn man sich auf die Bildung der Thonarten und auf die Zusammensetzung derjenigen bezieht, die am besten untersucht worden sind: so ist es, glaube ich, gestattet, den Nontronit nur als ein Gemenge von Hydraten anzusehen. Diese Hypothese, die man annehmen kann, weil sie die Resultate der Analyse mit der Theorie der multiplen Proportionen in Uebereinstimmung bringt, hat das Verdienst, nur auf der Erfahrung zu beruhen. Die mineralogische Formel, welche mir gedient hat, die Zusammensetzung des Nontronites auszudrücken, zeigt sich in einer nicht ganz regelmässigen Gestalt, obgleich in der Mineralogie mehrere Beispiele von Formeln von der nämlichen Art gefunden werden, während dass man beim Zusammenaddiren des der Kieselerde, der Thonerde und dem Eisenoxyd zugehörenden Sauerstoffes findet, dass sein Verhältniss zum Sauerstoffe des Wassers sich auf eine ausserordentliche Einfachheit zurückführen lässt.

Ich habe weiter oben die Anwesenheit eines Oxydes erwähnt, das hinsichtlich seiner Menge so wenig beträgt, dass es vielleicht angemessener gewesen wäre, ganz und gar nicht davon zu sprechen. Da die Reagentien, durch welche die Anwesenheit des Zinkoxydes erkannt wird, nicht empfindlich genug waren, so durfte ich nur Spuren davon aufführen.

Wie dem auch sei, so habe ich doch allemal, wenn ich Nontronit in einem Strome Sauerstoff oder Kohlensäure glühte,

[illegible] aus der das Gas ausströmte, einen weis- [illegible] sehen, der einen sehr kleinen Theil die- [illegible] Schwefelwasserstoffhaltiges Wasser so [illegible] Wasser waren ohne Wirkung auf diesen Körper. [illegible] Ammoniak brachte ihn zum Verschwinden.

Die genauesten Proben, denen das Mineral unterworfen wurde, liessen mir die Ueberzeugung, dass es nicht die geringste Menge Kali, Natron, arseniger Säure, Phosphorsäure und Fluor enthalte.

Nach Beendigung dieser Reihe von Versuchen blieb mir noch übrig, eine bestimmte Meinung über den wirklichen Zustand der Oxydation des Eisens zu fassen. Zu diesem Zwecke brachte ich gepulverten Nontronit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel. Ich füllte sie mit kohlensaurem Gase an, das durch sehr schwache Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorür völlig verdrängt wurde.

Dieses Gefäss zeigte keine Phänomene, welche zu der Annahme berechtigten, dass das Eisen auf einer andern Oxydationsstufe als der des Oxydes im Nontronit vorhanden sei. Es zeigten sich also keine Spuren von metallischem Gold in der Flasche.

Wenn jedoch die Formel $7\,Fe\,Si\,Aq_7 + Al\,Si_7\,Aq_4$ zulässig wäre, so würde man finden, dass sie ziemlich gut mit der nach dieser Hypothese berechneten Zusammensetzung zusammenträfe.

Es lässt sich darüber nach folgenden Zahlen urtheilen:

	Durch Versuch.	Berechnet.
Kieselerde	41,31	41,92
Wasser	18,63	19,23
Eisenoxyd	35,69	35,49
Thonerde	3,31	3,34
	98,94	99,98.

V.

Analyse des Gmelinits oder Hydroliths.

Von

A. Connel.

(Edinb. new philos. Journ. Januar — April 1838.)

Die krystallographischen und optischen Eigenschaften dieses Minerals sind von Brewster angegeben worden und bestimmten ihn, dasselbe als eigenthümliche Mineralspecies aufzustellen. Vauquelin analysirte das Mineral früher und fand darin:

	Montecchio maggiore.	Castel.
Kieselerde	50,00	50,00
Thonerde	20,00	20,00
Kalk	4,5	4,25
Natron	4,5	4,25
Wasser	21,0	20,0
	100,00	98,50.

Das von mir untersuchte Exemplar war von Antrim in Irland; es bildete schöne Krystalle von ziemlicher Grösse, die ein sechsseitiges Prisma, an beiden Enden sechsflächig zugespitzt, darstellten. Die Krystalle waren sehr rein, weiss und halbdurchsichtig, während viele Exemplare röthlich und kaum durchscheinend sind. Die von Brewster angegebene Eigenschaft des Minerals, sich an der Lichtflamme aufzublättern, konnte nicht wahrgenommen werden, wiewohl sie an einem röthlichen und etwas undurchsichtigen irischen Exemplare sich fand.

17,67 Gran des fein gepulverten Minerals wurden mit Salzsäure zersetzt. Die auf gewöhnliche Art abgeschiedene Kieselerde wog geglüht 8,97 Gr. Sie wurde in siedender Kalilauge aufgelöst, wobei sie ein wenig unzersetztes Mineral hinterliess, von dessen Kieselerde 6,45 Thonerde und 0,59 Kalk durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf gewöhnliche Weise geschieden wurden. Die wahre Menge der Kieselerde war demnach 8,461 Gr.

Aus der salzsauren Lösung der Basen fällte Ammoniak einen Niederschlag, der nach dem Glühen 2,85 Gr. wog. Beim Auflösen in Salzsäure hinterliess er 0,09 Kieselerde, und die Lösung, mit Kali gekocht, gab 0,02 Eisenoxyd mit etwas Kalk. Es verbleiben demnach 2,74 für Thonerde.

Durch Fällung mit kleesaurem Ammoniak und gelindes Glühen des Niederschlages wurden 1,82 Gr. kohlensaurer Kalk = 1,025 Kalk erhalten.

Die rückständige Flüssigkeit lieferte durch Abdampfen und Glühen einen Rückstand von 1,42, welcher beim Auflösen in Wasser 0,03 Kieselerde hinterliess. Die Auflösung gab beim Abdampfen cubische Krystalle, die, wieder aufgelöst, mit Chlorplatin behandelt und abgeraucht, eine reichliche Menge von Krystallen des Chlorplatinnatriums lieferten. Mit erhitztem Weingeist behandelt, hinterliessen diese 0,36 Chlorplatinkalium, entsprechend 0,069 Kali und 0,109 Chlorkalium. Es verbleiben also 1,281 Natriumchlorid, entsprechend 0,682 Natron. Um die Menge des Wassers zu bestimmen, wurde ein Antheil des Minerals im Platintiegel geglüht. Der Gewichtsverlust betrug 21,66 p.C. Wir haben demnach in 100 Th. des Minerals:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	48,56	25,226	9
Thonerde	18,05	8,430	3
Kalk	6,13	1,721	
Natron	3,85	0,984	1
Kali	0,39	0,066	
Eisenoxyd	0,11		
Wasser	21,66	19,253	7
	98,75.		

Es erhellt aus dieser Analyse sowie aus den frühern von Vauquelin, dass dieses Mineral in chemischer Hinsicht dem Chabasit nahe steht, wie diess auch nach Haidinger in krystallographischer Hinsicht stattfindet. Es wäre sogar möglich, dass durch weitere Analysen von Chabasiten von verschiedenen Fundorten der Gmelinit unter die Formel des Chabasits gebracht werden könnte. Sie lässt sich jedoch nicht der obigen Analyse und noch weniger der von Vauquelin anpassen. Die Formel für obiges Resultat ist:

$$(CNK)\ S_3 + 3\ Al\ S_2 + 7\ Aq.$$

Dabei bemerkt man, dass, während diese Formel 1 Atom Kieselerde und 1 Atom Wasser mehr enthält als die des Chabasits, die Formel, welche eine frühere Analyse des Levyins, eines ebenfalls dem Chabasit nahe stehenden Minerals, gab, 1 Atom Kieselerde und 1 Atom Wasser weniger enthält als der Chabasit; ferner, dass im Gmelinit Thonerdebisilicat verbunden ist mit

Trisilicat von Kalk und Alkalien, im Chabasit mit Bisilicat und im Levyin mit Singulosilicat derselben Basen, wie sich aus folgenden Formeln ergiebt:

(CNK) S_3 + 3Al S_2 + 7Aq. Gmelinit
(CNK) S_2 + 3Al S_2 + 6 - Chabasit
(CNK) S + 3Al S_2 + 5 - Levyin.

Weniger wahrscheinlich ist es, dass die Formel des Chabasits die des Levyins mit umfassen sollte, da sich die Verhältnisse der Kieselerde und Thonerde hier zu merklich verschieden zeigen. *)

VI.

Ueber die Zusammensetzung des Vesuvians.

Von

H. Hess.

(Bullet. scient. de Petersbourg, T. III. p. 372.)

Die ausgezeichnetsten Mineralogen konnten sich bis jetzt nicht über die Zusammensetzung des Vesuvians vereinigen. Soviel indessen ist gewiss, dass viele unter ihnen annehmen, seine chemische Formel sei dieselbe wie die des Granats. Auf diese Weise würden der Granat und der Vesuvian nichts als zwei Formen einer und derselben Substanz **). Dem ist indessen nicht so. Ich besass einen schönen Krystall dieser Substanz von Slato-oust, welchen ich durch Herrn Ivanov, einen meiner vorzüglichsten Schüler, angestellt beim Bergwesen, analysiren liess. Folgendes ist das Resultat:

*) Es ist gegen die Formel des Levyins von einer hohen Autorität eingewendet worden, dass die alkalischen Basen nicht auf einer niedrigeren Sättigungsstufe sich befinden könnten als die erdigen, weil sie vermöge ihrer stärkeren Verwandtschaft Kieselerde aus letzteren aufnehmen würden. Ein ähnlicher Grund möchte aber auch gegen das Vorkommen derselben auf gleicher Sättigungsstufe geltend gemacht werden können, und man möchte fragen, ob nach diesem Principe jemals eine alkalische Base unwirksam bleiben könne, so lange sie nicht wenigstens den Sättigungsgrad erreicht hat, welchen dieselbe hohe Autorität als den neutralen betrachtet. Es möchte nicht unwahrscheinlich sein, anzunehmen, dass die relativen Sättigungsgrade durch die relativen Mengen der anwesenden Säure zu den Basen bestimmt werden.

**) H. Rose, Elemente der Krystallographie, p. 145.

		Sauerstoff.		
$\ddot{Si}$	37,079			19,262
$\ddot{Al}$	14,159		6,612	19,621
$\dot{Ca}$	30,884	8,644	13,009	
$\dot{Fe}$	16,017	3,646		
$\dot{Mg}$	1,838	0,719		
	99,977.			

Daraus folgt unmittelbar die Formel:

$$2\,(\dot{Ca}_3,\ \dot{Fe}_3,\ \dot{Mg}_3)\ \ddot{Si} + \ddot{Al}\ \ddot{Si}.$$

Wir besitzen jetzt drei Mineralspecies, welche sich nur durch die Anzahl ihrer Elemente unterscheiden:

den Granat $= \dot{R}_3\ \ddot{Si} + \ddot{Al}\ \ddot{Si}$

den Vesuvian $= 2\,\dot{R}_3\ \ddot{Si} + \ddot{Al}\ \ddot{Si}$

den Epidot $= \dot{R}_3\ \ddot{Si} + \ddot{Al}\ \ddot{Si}$.

Die Analyse des Herrn Ivanov kann keinem Zweifel unterworfen sein, da sie ausgeführt ist, wie alle unter meiner Leitung, nämlich mit einer dem Analytiker unbekannten Menge.

VII.

*Ueber den Volborthit *), ein neues vanadinhalliges Mineral.*

Von

Dr. A. Volborth, mitgetheilt von H. Hess.

(Bullet. scient. de l'Académie de Petersb. T. IV. p. 22.)

Die Vanadinsäure ist bis jetzt nur in Mexico, Schottland und in dem östlichen Russland gefunden worden, überall aber nur in Verbindung mit Bleioxyd, als vanadinsaures Bleioxyd. Um so grösser war meine Ueberraschung, als ich bei der Untersuchung eines mir vom Leibmedicus Dr. Rauch mitgetheilten olivengrünen Minerals, welches derselbe mit einer ganzen Sammlung vom Kammerherrn von Solomirsky erhalten hatte (welches also wohl aus den Solomirsky'schen Kupfergruben [Syssersk?] herstammen mag), anstatt arsenik- oder phosphorsauren Kupferoxydes vanadinsaures Kupferoxyd fand.

*) Der Name, den ich hier vorschlage, ist eine billige Anerkennung für eine interessante Entdeckung; um so mehr hoffe ich, dass man ihn ohne Widerrede annehmen wird. Hess.

Charakteristik des vanadinsauren Kupferoxyds.

Es besteht in kleinen, büschelförmigen, zu Kugeln zusammengewachsenen, olivenfarbenen Krystallen, welche aber wegen ihrer Kleinheit sich nicht krystallographisch bestimmen lassen. Einzelne Splitter sind durchsichtig und durchscheinend und zeigen Glasglanz bei reflectirtem Lichte. Es ritzt Kalkspath. Der Strich ist gelbgrün, beinahe gelb. Sp. Gew. 3, 55. Vor dem Löthrohre giebt es, für sich im Kolben geglüht, etwas Wasser und wird schwarz, ohne zu verknistern. Auf Kohlen im Oxydationsfeuer behandelt, wird es auch schwarz, schmilzt leicht ohne Rauch und Beschlag und bei stärkerem Feuer gesteht es zu einer graphitartigen Schlacke, die sich nicht zur Kugel bringen lässt, sondern sich auf der Kohle ausbreitet und mehrere reducirte Kupferkörnchen einschliesst.

In Borax und Phosphorsalz löst es sich bald mit schöner, dem Chromgrün ähnlicher Farbe auf. Wenn die Perle nicht zu sehr mit dem Stoffe gesättigt ist, so lässt sich mit Phosphorsalz auf Platindraht die der Vanadinsäure eigenthümliche Reaction deutlich erkennen, dass man nämlich nach Willkühr, je nachdem man die Oxydations- oder Reductionsflamme anwendet, die Perle gelb oder grün blasen kann. Die Farben werden unter der Abkühlung den Perlen viel intensiver. Ist zuviel von der Probe zugesetzt, so erhält die im Oxydationsfeuer erhaltene Perle einen Stich ins hell Saftgrüne, ähnlich dem Strichpulver des Minerals; im Reductionsfeuer aber hat die Perle in diesem Falle, so lange sie heiss ist, eine schöne braune Farbe, die erst beim Erkalten in schönes gesättigtes Chromgrün sich umwandelt. Die rothe, dem Kupferoxyd eigenthümliche Reaction nimmt die Perle nicht leicht für sich an, mit Zinn aber erhält man dieselbe sogleich, indem die Kugel rothbraun anläuft. Schlägt man das überschüssige Zinn von der Kugel ab, so kann man die rothe Perle im Oxydationsfeuer durchsichtig und grün erhalten.

Mit Soda auf Kohle wird das Kupfer im Augenblick reducirt.

Auf nassem Wege lässt sich leider noch, wegen der geringen Menge, die bis jetzt von dieser interessanten Substanz vorhanden, keine genaue quantitative Analyse liefern. Einige Versuche haben indessen in qualitativer Hinsicht das Obige

[illegible] Kupferoxyd ist weder in kaltem [illegible] Wasser auflöslich. Ich löste etwas von [illegible] die halb mit Wasser verdünnt war, [illegible] Morgen einen ziegelrothen Nie- [illegible] der sich vor dem Löthrohre mit [illegible] Vanadinsäure verhielt. Im Wasser war [illegible] löslich, denn er ertheilte demselben [illegible] Farbe. Mit Schwefelwasserstoff-Ammo- [illegible] Schwefelvanadin eigenthümliche bier- [illegible] Chlorwasserstoffsäure übergossen, ent- [illegible] Die einzige bis jetzt bekannte Stufe von [illegible] befindet sich in der Sammlung des [illegible] und stammt wahrscheinlich aus den [illegible] auf dem Wege zwischen Miask und [illegible] Es ist auf einer dem Beresit ähnli- [illegible] aufgewachsen.

VIII.

[illegible] Gehalt an Salpetersäure in dem Atmosphär- [illegible] welches am 15. Mai 1838 in Freiberg aus einem Gewitter niederfiel.

Von

W. A. Lampadius.

[illegible] in diesem Journale B. I. und B. VI. gegebe- [illegible] über die Quell- und Atmosphärwasser be- [illegible] B. I. S. 102 und B. VI. S. 378, dass es mir bis- [illegible] seit einer langen Reihe von Jahren fortgesetz- [illegible] suchungen der Meteorwässer nie gelungen sei, die [illegible] Priestley aufgefundene Spur von Salpetersäure in den- [illegible] entdecken. Am 15. Mai dieses Jahres hingegen ge- [illegible] mir das erste Mal, einen solchen Gehalt auf das be- [illegible] nachweisen zu können. Ich kann daher mit Si- [illegible] hoffen, dass die folgende Mittheilung, welche auch [illegible] wahrscheinliche Erklärung der Bildung der Salpe- [illegible] durch die grossen elektrischen Funken der Gewitter- [illegible] den Physikern und Chemikern willkommen sein wird.

1. *Beschreibung des Gewitters, welches die Salpetersäure erzeugt hatte.*

Nachdem am 13. und 14. Mai das Barometer unter die mittlere Höhe, zu Freiberg = 26″, 9‴, 2, nämlich bis auf 26″, 6‴, 2 gefallen war, erschien der 15. Mai als ein mässig warmer trockner Tag. Das Thermometer zeigte Mittags vor dem Gewitter 13,5 + R. und mein sehr empfindliches Salzhygrometer 27°. Luftbewegung war wenig zu bemerken. Sie wechselte den Wetterfahnen nach aus verschiedenen Himmelsgegenden, schien sich jedoch vorwaltend östlich zu halten. Gegen Mittag sah man, wie sich hier und da ziemlich stillstehende Gruppen von begrenzten Wolken (Cumulus) unter höher stehenden Schichten von Strichwolken (Stratus) bildeten. Ihre Menge nahm nach 12 Uhr allmählig zu und es bildete sich wenig östlich vom Zenith in Freiberg ein Gewitter aus, dessen erste Donner etwa 15 Minuten nach 1 Uhr sogleich ziemlich stark hörbar wurden. Bald sah man die Blitze und hörte deren stärkern Knall kurz nach den erstern. Ganz gegen die hier gewöhnliche Art zog nun das Gewitter ganz langsam völlig ohne bemerkbaren Wind von Osten gegen Westen und verweilte dabei reichlich ¾ Stunden im Zenith, zuerst etwas östlich und später westlich. Dabei gab es unter mehr als 40 Explosionen wenigstens ihrer 5, bei welchen man erwartete, der Blitz habe in der Stadt eingeschlagen. Einer der Blitze traf auch ein mitten in der Stadt gelegenes Haus und andere sollen an Ableitern niedergefahren sein. An Niederschlag gab dieses Gewitter eine grosse Menge, mit viel Graupeln *) von der Grösse dicker Erbsen ziemlich zur Hälfte gemengt. Mein im Garten aufgestelltes Regenmaass zeigte nach dem Aufhören des starken Gusses, welchen man Wolkenbruch zu nennen pflegt, die bedeutende Menge von 1,29 Zoll hoch gefallenes Wasser mit Einschluss der geschmolzenen Graupeln, und die Strassen unserer Stadt waren mit einem Gemenge von Wasser und Graupeln, obgleich sie starke Abzüge haben, überdeckt. Während des Gewitters fiel das Thermometer auf 5,2 + R.,

*) Nämlich matt gesinterte Körner ohne die Umgebung von durchsichtigem Eis, welche den Hagel mit seinem Graupelkorne von den Graupeln unterscheidet.

hob sich auch, da es nach dem Gewitter dick nebelig wurde und noch mässig fortregnete, nicht wieder. Abends um 10 Uhr stand das Barometer 26″, 8‴, 0, das Thermometer 3,2 + 0 und das Hygrometer 62 Grad.

2. *Prüfung des gefallenen Niederschlages.*

Zu dieser Prüfung wurde theils der Inhalt der Flasche meines Regenmessers, theils eine in völlig reinen Porcellangefässen gesammelte Menge des Gewitterniederschlages verwendet.

Als ich bald nach dem abgezogenen Gewitter diesen Niederschlag in Untersuchung nahm, schwammen noch einige Graupeln auf demselben und die Temperatur des Wassers war genau = 0 R. Bald nachdem sich die letzten Graupeln in dem Wasser gelöst hatten, erschien dasselbe völlig klar und ohne Staubtheile oder Insecten, welche sich bei stürmischen Gewittern oft in dem Atmosphärwasser mit einfinden.

Ich fing nun meine gewöhnlichen Untersuchungen mit Reagentien an, und sogleich fiel es mir auf, dass die Lackmustinctur und der mit etwas Alkohol versetzte Braunkohlaufguss bei dem Zutröpfeln ziemlich stark geröthet wurden. Diese Erscheinung war mir sehr auffallend, da die Lackmustinctur selten und etwas öfter der Kohlaufguss durch einen geringen Gehalt des Atmosphärwassers an freier Kohlensäure ganz schwach geröthet werden. Merkwürdigerweise zeigten die übrigen Reagentien, wie Silberauflösung, Barytwasser, kleesaures Ammoniak u. s. w., keine Reaction auf Chlorsalze, Pyrrhin oder andere Verbindungen.

Welche Säure konnte nun die Röthung veranlassen? Das war die Frage. Das geröthete Wasser blieb nach dem Aufkochen roth und Barytwasser gab keinen Niederschlag; mithin war es keine Kohlensäure. Silbersolution blieb klar, eben so essigsaures Blei und salzsaurer Baryt, mithin waren weder freie Salzsäure, noch etwa Schwefelsäure oder arsenige Säure des Rauches unserer Hüttenwerke, noch Phosphorsäure, welche Witting im Höhenrauch fand, in dem Wasser. Natürlich gedachte ich bald der lange gesuchten Salpetersäure. Es wurden daher 10 Pfund des Wassers in einer Glasretorte mit ein wenig Kaliauflösung versetzt und 9 Pfund Wasser abdestillirt. Der Rest wurde in immer kleineren Abdampfschalen einge-

dampft und endlich auf einem kleinen Uhrgläschen einige kleine spiess... Krystalle erhalten, die zwar das Curcumapapier noch schwach bräunten, aber auf der glühenden Kohle sehr deutlich verpufften. Ein Restchen der Salzmasse auf dem Uhrgläschen gab, mit 2 Tropfen Schwefelsäure versetzt und über der Spirituslampe erwärmt, die Salpetersäure durch den Geruch und einige Nebel zu erkennen. Und so hatte ich mich überzeugt, dass das in Rede stehende Wasser reines höchst schwach salpetersaures sei.

Um die Quantität der in demselben enthaltenen Salpetersäure zu bestimmen, nahm ich den noch übrigen Theil desselben, 13 Pfund 6 Unzen Nürnberger Medicinalgewicht = 102720 Gran schwer, und röthete dasselbe mit Lackmustinctur, sättigte es mit einer Auflösung von 1 Theil Kali in 99 Theilen Wasser tropfenweise, bis die Röthung verschwand, wozu ich 3,49 Gran Kali, welche 4,05 Gran Salpetersäure entsprechen, verbrauchte. Diesemnach enthielt das Pfund des Gewitterwassers 0,3 Gran freie Salpetersäure. Um aus diesem Resultat Schlüsse zu ziehen, wie viel Salpetersäure etwa in Freiberg und dessen Umgegend niedergefallen wäre, würde eine unnütze Arbeit sein; denn höchst wahrscheinlich war an anderen Plätzen gar keine, an anderen vielleicht etwas mehr Salpetersäure, je nachdem der Blitz seinen Gang genommen und erzeugte Säure abgesetzt hatte.

Aus der Betrachtung des ganzen Phänomens ergiebt es sich, dass nur unter so günstigen Umständen, wie sie am 15. Mai zutrafen, das ist bei der Bildung eines starken Gewitters bei ruhiger Luft und fast stehendem Gewitter, die Auffindung der durch die elektrischen Funken im Atmosphärgas erzeugten Salpetersäure möglich wird. Hat es vor dem Gewitter gestürmt und der Sturm peitscht während des Gewitters den fallenden Regen unter einander, so kann man wohl Chlorverbindungen, aus den Meeren aufgetrieben, oder Pyrrhin, aus dem Staube der Dammerde den Wolken mitgetheilt, aber keine Salpetersäure finden. Diese wird dann so verdünnt in dem Sturmregen sein, dass sie durch chemische Reagentien nicht mehr aufzufinden ist.

Noch ist zu bemerken, dass weder der nach vorüber gegangenem Gewitter fallende Regen noch der Nebelregen, wel-

cher am 16. ruhig fiel, die genannte Röthung der beiden Reagentien hervorbrachten.

IX.

Apparate zur Aufsammlung und Bestimmung der in den Dämpfen der Fumarolen enthaltenen Gase, so wie der Kohlensäure in den Mineralwässern.

Von

H. Abich.

(*Ann. d. Chim. et Phys. Decbr. 1837.*)

Die Erfahrung hat mich mit den Schwierigkeiten bekannt gemacht, die sich der Analyse der elastischen Flüssigkeiten entgegenstellen, welche die Solfataren so wie die Krater der Vulcane während ihrer Ausbrüche entwickeln. Die erste Bedingung dieser Art von Untersuchungen ist, die Gase unter allen Umständen ohne den geringsten Zutritt von atmosphärischer Luft aufzusammeln. Mit den bekannten Apparaten ist es unmöglich, diesen Zweck zu erreichen. Es gelang mir aber, einen Apparat zu erfinden, der denselben vollständig erfüllt. Seine Einfachheit und die Leichtigkeit, Sicherheit und Schnelligkeit, mit welcher er die qualitativen Resultate gewährt, ohne dass man durch die Entwicklung heisser und irrespirabler Gasarten gehindert wird, werden seine Beschreibung rechtfertigen.



Eine starke gläserne Flasche, so viel als möglich cylindrisch, wird dicht über dem Boden durchbohrt. Die Oeffnung ist mittelst eines Korks verschlossen, durch welchen eine zweimal unter rechtem Winkel gebogene Glasröhre *a* geht. Das obere Knie der Röhre

ist im Niveau mit der untern Fläche des Korkes, welche den Hals der Flasche verschliesst, durch welchen die Röhre *b* geht, die bis zum Boden reicht und deren äusseres Knie mit einer Kautschukröhre versehen ist, um mit einer Verlängerungsröhre *c* verbunden zu werden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so stellt man ihn auf einen kleinen Untersatz, so nahe als möglich an dem Orte, wo sich die zu untersuchenden Dämpfe entwickeln, und taucht die Verlängerungsröhre *c* so tief als möglich in das Innere der Fumarole ein. Erst nachdem man die Dämpfe einige Zeit durch die Röhre hat streichen lassen, verbindet man sie luftdicht mit der Röhre *b*. Man braucht dann nur die Röhre *a* im Korke umzudrehen und niederwärts zu biegen, um das Wasser oder Quecksilber aus der Flasche auslaufen zu lassen, worauf das Gas in die Flasche eintritt, dessen Zutritt man nach Belieben durch Zurückdrehen der Röhre in ihre frühere Stellung reguliren kann. Vermindert man die Sperrflüssigkeit nicht zu sehr, so bleibt der Apparat nach Entfernung der Röhre *c*, selbst bei einer starken Bewegung, vermöge der Röhre *b* gesperrt. Man sieht leicht, dass man mit einer graduirten Flasche und einer kleinen hölzernen Quecksilberwanne selbst die quantitative Analyse des Gases machen kann. Um z. B. die Menge der Kohlensäure in einem Gasgemenge zu bestimmen, vorausgesetzt, dass es keine andern Gase enthält, die durch Kali absorbirt werden, kann man sich des letztern auf folgende Weise bedienen. Man sammelt das Gas über Quecksilber, bringt die Flasche in die mit Quecksilber gefüllte Wanne und schneidet dann die Röhre *a* dicht an der Flasche ab, um die Absorption zu bemerken, deren Grösse sich an der Scala der Flasche ablesen lässt.

Bedient man sich reagirender Flüssigkeiten zur Aufsammlung der Gase, so wird der Apparat noch geeigneter, um mit Sicherheit die Anwesenheit verschiedener Gase in dem Gemenge zu finden. Es ist leicht, die Menge des Niederschlages zu vermehren, indem man immer neue Gasmengen durch die Auflösung gehen lässt, und man würde mit Hülfe dieses Apparats selbst annähernde quantitative Bestimmungen machen können.

Mit Hülfe dieses Apparats habe ich mich oft von der Gegenwart der Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Hy-

drocyansäure in Dämpfen unter Umständen überzeugt, wo die Anwendung der gewöhnlichen Methoden keine genauen Resultate hätte geben können. Vorzüglich dürfte der Apparat reisenden Geognosten zu empfehlen sein. Zwei oder drei auf die beschriebene Weise vorgerichtete Flaschen, einige Reserveröhren von verschiedener Stärke, die schon gebogen und zur feinen Spitze ausgezogen sind, um sie nach Bedürfniss mittelst des Löthrohrs verschliessen oder erweitern zu können, eine Flasche mit destillirtem Wasser und einige Auflösungen der nöthigen Reagentien reichen fast in allen Fällen aus und lassen sich ohne Schwierigkeit an die Orte bringen, wo den Untersuchungen dieser Art noch ein weites Feld offen steht.

Ich füge die Beschreibung eines zweiten Apparates bei, dessen ich mich mit Erfolg zur Bestimmung der freien Kohlensäure in Mineralwässern bedient habe. Der Apparat gestattet, auf schnelle und einfache Weise ohne allen Verlust die Kohlensäure unmittelbar in der Quelle selbst zu fällen. Ein hinlänglich weiter und genau graduirter Cylinder ist mit einem Korke luftdicht verschlossen, durch welchen die beiden Glasröhren *a* und *b* hindurchgehen. Die Röhre *a*, welche dicht über dem Korke abgeschnitten ist, reicht bis auf den Boden. Die Röhre *b* von nahe gleicher Länge muss sich in dem Korke auf und nieder bewegen lassen, ohne dass der Verschluss dadurch leidet. Die Anwendung des Apparates mit Hülfe eines Reagens, das die Kohlensäure niederschlägt, ist leicht. Man weiss durch vorläufige Versuche, wie viel einer mit Ammoniak versetzten Chlorbariumauflösung erforderlich ist, um alle Kohlensäure eines Volumens Wasser zu fällen, das dem Inhalte des Cylinders gleich ist. Es wird etwas mehr als erforderlich in den Cylinder gegossen und genau an der Scala gemessen. Man zieht dann die Röhre *b* so weit heraus, dass ihre untere Oeffnung dem Korke nahe steht, und taucht den Apparat so tief in die Quelle, dass das obere Ende der Röhre noch über der Oberfläche des Wassers sicht-

b

a

bar ist. Wenn die Flüssigkeit in dem Cylinder bis an der unteren Oeffnung des Rohres *b* steht, ist alle freie Kohlensäure so wie die der in Wasser gelösten kohlensauren Salze vollständig gefällt, ohne dass die geringste Menge hätte verloren gehen können. Man nimmt dann den Apparat heraus, lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt ihn ab, um die Flüssigkeit weiter zu untersuchen.

X.

Neue Vereinfachung des Volta'schen Eudiometers.

Von

Gay-Lussac.

(Ann. d. Chim. Decbr. 1837.)

Das Volta'sche Eudiometer, wie es von dem berühmten Erfinder selbst beschrieben wurde, hatte den Fehler, dass sich nach geschehener Detonation ein luftleerer Raum in demselben erzeugte, vermöge dessen die in dem Sperrwasser enthaltene Luft sich daraus entband und das Volumen des Rückstandes vermehrte. Ich hatte diesem Uebelstande durch einen kleinen Ventilapparat abgeholfen, der sich unten an der Oeffnung des Eudiometers befand und das Eudiometer während der Detonation vollständig verschloss, aber unmittelbar darauf das Wasser eintreten liess und die Entstehung eines luftleeren Raumes verhinderte. Obgleich dieser Ventilapparat sehr einfach ist, so hindert er doch das Umfüllen der Gase etwas, und um diess zu erleichtern, habe ich ihn vom Eudiometer getrennt und an der Bank der pneumatischen Wanne selbst angebracht. Er besteht in Folgendem:



Beistehende Figur zeigt einen Korkstöpsel, der mit dem untern conischen Theile in die Bank der pneumatischen Wanne fest eingekittet ist. Der Kork ist seiner Länge nach durchbohrt, und damit er dem Drucke, den er zu erleiden hat, gehörig widerstehen könne, ist durch die Durchbohrung eine gläserne oder metallene Röhre *a* gesteckt. Die Durchbohrung wird nach oben durch eine kleine Scheibe von Weissblech *d* geschlossen, von welcher ein Kupferdraht ausgeht, der dazu bestimmt ist, nach jeder Detonation die Scheibe auf die Durchbohrung zurückzubringen. Dieses äusserst bewegliche Ventil schliesst das Eudiometer genau während der Explosion und

erhebt sich sofort nach derselben, um das Wasser eintreten zu lassen, welches die erzeugte Leere ausfüllt.

Die beistehende Figur zeigt das Instrument an seinem Platze befestigt.



Wenn die Bank der Wanne T aus Metall und folglich dünn ist, so lässt man unten einen conischen Ring *nn* daran löthen, der innerlich mit Schraubenwindungen versehen ist, um den Kork mit dem Ventil fest zu halten. Vor der Detonation setzt man das Eudiometer auf den Kork, der genau passend geschnitten sein muss, und drückt es fest mit einer Hand auf die ebene Unterlage. Ich versuchte, das Eudiometer mit dem Ventilpfropfen zu versehen, ohne diesen an die Wanne zu befestigen, allein er wurde stets herausgeworfen. Um ihn festzuhalten, musste der untere Theil des Eudiometers mit Schraubengängen versehen sein. Die oben beschriebene Einrichtung aber scheint mir noch besser zu sein.

XI.

Einfaches Mittel, um einen gewöhnlichen Ofen als Muffelofen brauchen zu können.

Von

Gay-Lussac.

C ist ein gewöhnlicher Schmelztiegel, in dessen Boden ein kleines Loch *t* gebohrt ist. Der so vorgerichtete Tiegel kann in vielen Fällen als Muffel dienen.



Will man eine Calcination in einem kleinen Tiegel *c* vornehmen, so stellt man ihn auf den irdenen Untersatz *f* und bedeckt ihn mit dem Tiegel *C*. Man setzt das Ganze auf den Rost eines gewöhnlichen Ofens und giebt Feuer nach Bedürfniss. Die Luft dringt durch die Oeffnungen des Rostes *oo* ein und entweicht durch

die obere Oeffnung *t*, so dass die verdorbene Luft fortwährend durch neue ersetzt wird. Um eine hohe Temperatur zu haben, kann man den Tiegel C mit Kohlen bedecken, dann muss man aber auf die Oeffnung *t* ein Tiegelstück locker auflegen, um das Hineinfallen der Kohlen zu verhüten.

Will man Kupferspäne zur organischen Analyse oxydiren, so wird der Tiegel C mit Kupferspänen angefüllt und mit einer Stürze *uu* bedeckt, durch die man 4 bis 5 Löcher bohrt. Man lutirt die Stürze auf den Tiegel, kehrt den Tiegel um und setzt ihn unmittelbar auf den Rost eines Ofens. Bringt man den Tiegel zum Dunkelrothglühen, so wird das Kupfer rasch oxydirt.



Diese beiden Anwendungen zeigen die Vortheile, welche man von dieser neuen Art Muffel in vielen Fällen ziehen kann.

XII.
Ueber das chromsaure Chromsuperchlorid

hat Ph. Walter *) eine Arbeit bekannt gemacht, welche neben der Bestätigung des bereits Bekannten über diese merkwürdige Verbindung einige neue Thatsachen enthält, die hier im Auszuge folgen.

Zur Bereitung der Verbindung brachte der Verfasser in eine tubulirte Retorte ein inniges fein gepulvertes Gemenge von 100 Theilen geschmolzenem Kochsalz und 168 Th. neutralem chromsaurem Kali; nach Anbringung eines Vorstosses und einer mit zwei Tubulaturen versehenen Vorlage wurden allmählig durch eine in den Tubulus der Retorte gesteckte S förmige Röhre 300 Theile concentrirter Schwefelsäure gebracht. Bei allmähligem Zusatze der Säure und guter Abkühlung der Vorlage gelang es, die sich entwickelnden Dämpfe vollständig zu condensiren, so dass nur Chlor entwich. Nachdem alle Säure zugesetzt war, wurde die Masse so lange gelinde erwärmt, bis gelbe Dämpfe übergingen, womit die Operation abgebro-

*) Ann. d. Chim. Decbr. 1837.

chen wurde. Die Verbindung wurde durch Destillation gereinigt, bis sie einen constanten Siedepunct zeigte. Dieser l. bei 118° C. unter 76 Millim. Druck, das specifische Gewic fand sich bei 21° = 1,71.

Die Analyse gab, übereinstimmend mit den von **Rose** erhaltenen Resultaten:

Chlor	45,14
Chrom	35,58
Sauerstoff	19,28

entsprechend der Formel $2 CrO_3 + CrCl_6$.

Der Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpf nach der **Dumas**'schen Methode stellten sich Schwierigkeite entgegen, indem die im Halse des Ballons sich condensirende Dämpfe das Glas angriffen und schwer schmelzbar machte Sie gelang mittelst der Anwendung von Ballons, deren Häls schon auf der Hütte mit eingeriebenen Glasstöpseln versehe worden waren, in einem Oelbade. Der Ballon wurde nachh unter Wasser geöffnet, nachdem der Ballon äusserlich mit heissem Wasser gewaschen worden war, um den Druck der Lu auf den Pfropfen zu vermindern.

Die Dichtigkeit des Dampfes fand sich = 5,9, die nac obiger Formel berechnete ist = 5,48. Jedes Atom (= 3 Vo Chrom, 6 Vol. Chlor, 6 Vol. Sauerstoff) repräsentirt also Volumina Dampf.

Mit der Analyse und dem specifischen Gewichte des Dampfes stimmt auch die Formel $CrO_2 + Cl_2$ überein, nach wel cher man sich die Verbindung als aus CrO_2 und Chlor gebildet vorstellen kann. Das hypothetische Radical CrO_2 d Chromsäure (die = $CrO_2 + O$ sein würde) spielte hiernac die Rolle eines einfachen Körpers, wie das Kohlenoxyd, d Benzoyl u. s. w. Jedes Atom der Verbindung würde dan 2 Volumina Dampf repräsentiren. Der Körper erhielte dann d Namen Chlor-Oxy-Chromsäure (ac. chloro-oxy-chromique).

XIII.
Ueber die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Stärke und des Dextrins.

Von

Payen.

(Annales de Chimie et de Physique, Juli 1837. S. 225.)

Früher angegebene Thatsachen beweisen,

1) Dass die Stärke bei ihren zahlreichen Modificationen ie ihre chemischen Eigenschaften behält; dass man darin ihre sondern physischen Charaktere erkennen kann, wenn man auf verschiedenen Stufen der Aggregation zwischen ihren integrenden Theilchen Rücksicht nimmt.

2) Dass eine einfache mechanische Wirkung mehrere Grade ser Desaggregation erzeugen kann.

3) Dass Wasser mit Hülfe der Wärme und der mechanihen Wirkung die Desaggregation noch weiter zu treiben gettet, ohne ihre Grenzen zu erreichen.

4) Dass endlich mehrere chemische Agentien, die Diastase, e Schwefelsäure, das Kali, das Natron u. s. w. schneller die inzliche Auflösung der Stärke bewirken, indem sie ihr keinen r Charaktere mehr lassen, welche von ihrem eigenthümlichen ggregationszustande abhängen, einer Art von Organisation, ie sich nicht unmittelbar wahrnehmen lässt. In Folge einer tzten Umwandlung also wird das Vermögen ihres Gewebes, ch auszudehnen und zusammenzuziehen, zerstört, eben so das ermögen, sich bei der Verbindung mit Jod blau zu färben der die verschiedenen Nüancen vom Violetten bis zum Rothen nach den Graden ihrer Zertheilung anzunehmen.

Aber sie behält alle ihre unbestrittenen chemischen Eigenchaften: 1) ihre Umwandlung in Zucker, sowohl durch die Diastase, welche auf keinen andern bekannten Stoff auf diese Weise wirkt, als durch die Schwefelsäure; 2) ihre Wirkung uf das polarisirte Licht; 3) ihre sich gleich bleibende Elemenarzusammensetzung.

Letzteren Punct habe ich in Bezug auf die reine Stärke und das durch die Diastase erhaltene Dextrin bestätigt und gefunden, dass die Zusammensetzung der dichtesten Theile der

Stärke, welche durch Frost zusammengezogen und bis zur gänz lichen Ausziehung gewaschen worden waren, von jenen nic verschieden war.

Es haben daher sowohl die unveränderte Stärke als dieje nigen ihrer Theile, die sich am meisten zusammenziehen lasse oder am meisten zusammengezogen sind, die nämliche chemisch Zusammensetzung wie das Product ihrer vollkommensten Auf lösung. Es entsteht nun die Frage, ob es sich eben so mit ihre intermediären Zuständen verhalten werde. Das würde gan natürlich scheinen. Indessen können mehrere merkwürdige Charaktere auf die Ansicht leiten, dass entweder zwei oder mehrere verschiedene Substanzen in der Stärke zum voraus vorhanden wären, oder dass sie die durch das Zusammenwirke der Hydratation, des Zerreibens oder der Hitze erzeugt würden, dass sie also, ungeachtet ihrer gemeinschaftlichen Eigenschaften, Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung darbieten würden. Es blieb noch zu untersuchen übrig, ob di verschiedenen Stärkearten, welche verschiedene Formen un einen verschiedenen Zusammenhang zeigen, ob endlich die Producte der Auflösung dieses Stoffes vermittelst der Schwefelsäur oder der Alkalien wirklich eben so zusammengesetzt wären, wi das durch die Diastase erzeugte Dextrin.

Alle diese Fragen konnten nur durch vergleichende Ana lysen mit Bestimmtheit beantwortet werden, die mit reinen od so wenig als möglich veränderten Substanzen angestellt werde mussten.

Ich zog mit Sorgfalt vermittelst wiederholten Zerreiber und Waschens in der Kälte und bei 100° 1) die in dem Satz mehle am wenigsten zusammengehäuften Theile, 2) die Theil welche von Natur einen stärkern Zusammenhang haben un einen noch grössern beim Abdampfen erhielten, aus.

Die erstern in dünnen Schichten bei + 75°C. getrockne gaben bei zwei Analysen folgende Resultate:

A. Angewandte Substanz 0,227 Gr.

Kohlensäure	0,338 Gr.
Wasser	0,141 Gr.

woraus sich ergiebt:

C	41,1
H	6,8
O	52,1
	100,0.

B. Substanz 227 Gr. *)

Kohlensäure	0,328
Wasser	1,134
woraus folgt:	
C	39,0
H	6,5
O	54,5
	100,0.

Die zweiten, in Klümpchen bei derselben Temperatur ge-ocknet, gaben:

ngewandte Substanz	0,347 Gr.
Kohlensäure	0,506 Gr.
Wasser	0,205 Gr.
woraus sich ergiebt:	
C	40,3
H	6,5
O	53,2
	100,0.

Diese Analysen gaben also den Sauerstoff und Wasserstoff den Verhältnissen, in welchen sie Wasser bilden. Sie be-ätigten weder den Ueberschuss von Sauerstoff, der neuerlich bei er einen angegeben wurde, noch den Ueberschuss von Was-rstoff, der in der andern stattfinden sollte. Da aber die ngewandte Substanz nicht fein genug zertheilt war, um sie ollkommen trocknen zu können, so glaubte ich eine Reihe von nalysen beginnen zu müssen, bei denen alle Substanzen fein epulvert und ausserdem eine jede auf verschiedene Grade der 'rockenheit gebracht waren, um zu beobachten, wie weit die-er letzte Einfluss gehen könne.

Folgendes sind die bei dieser Operation erhaltenen Resultate:

1) Analyse der dichtern Portion, welche nach den zur Be-eitung der zwei Amidine angegebenen Verfahrungsarten aus-ezogen wurde.

A. Getrocknet zwischen + 75 und 80 °C. an der Luft:

ubstanz	0,3 Gr.
Kohlensäure	0,467 Gr.
Wasser	0,166 Gr.
woraus folgt:	
C	40,073
H	6,142
O	50,585.

*) Am Ende der Analyse platzte die Röhre, ehe wahrscheinlich die letzten Portionen des Kohlenstoffes verbrannt waren.

B. Dieselbe, getrocknet zwischen + 140 und 145 dem trocknen luftleeren Raume.

Da der Verlust gleich 0,05 gewesen war, so lässt daraus folgende Zusammensetzung ableiten:

C	45,3
H	5,9
O	48,8
	100,0.

C. Eine neue durch die nämlichen Mittel erhaltene M wurde sechsmal im trocknen luftleeren Raume bei der Te ratur von 100 Grad getrocknet.

Folgendes sind die Resultate der Analyse derselben:

Angewandte Substanz 0,25 Gr.

Kohlensäure	0,402 Gr.
Wasser	0,738 Gr.

woraus hervorgeht:

C	44,493
H	6,127
O	49,380
	100,000.

2) Analysen des am leichtesten zertheilbaren Theiles, cher durch die zur Bereitung des Amidins angegebenen M ausgezogen wurde.

A. Getrocknet im trockenen luftleeren Raume bei bis 105 °.

Angewandte Substanz 0,2 Gr.

Kohlensäure	0,320 Gr.
Wasser	0,113 Gr.

woraus sich ergiebt:

C	44,270
H	6,24
O	49,46
	100,00.

B. Amidin der Maranta arundinacea, getrocknet bei 1 im luftleeren Raume:

Substanz 0,3 Gr.

Wasser	170 Gr.
Kohlensäure	482 Gr.

woraus folgt:

C	44,3
H	6,2
O	49,5
	100,0.

3) Analyse der unveränderten, durch Alkohol und Wasser (ge)reinigten Stärke.

A. Kartoffelstärke, getrocknet an der Luft bei einer Tem(pe)ratur von + 75°. Alsdann sechsmal im luftleeren Raume (be)i einer Temperatur von 140 bis 145° getrocknet, verlor sie (0,)0466, und in diesem Zustande analysirt, gab sie:

(An)gewandte Substanz	0,350 Gr.
Kohlensäure	0,578 Gr.
Wasser	0,201 Gr.
woraus folgt:	
C	45,69
H	6,37
O	47,94
	100,00.

B. Die nämliche Stärke, unmittelbar im trocknen luftlee(re)n Raume bei einer Temperatur von 100° getrocknet:

(An)gewandte Substanz 0,3 Gr.	
Kohlensäure	0,475 Gr.
Wasser	0,165 Gr.
woraus folgt:	
C	43,81
H	6,10
O	50,09
	100,00.

C. Satzmehl der Pastinake, getrocknet bei 80° an der (Lu)ft:

(An)gewandte Substanz 0,350 Gr.	
Kohlensäure	0,551 Gr.
Wasser	0,205 Gr.
Hieraus ergiebt sich:	
C	43,56
H	6,50
O	49,94
	100,00.

D. Dasselbe, dreimal im trockenen luftleeren Raume bei (ei)ner Temperatur von 140 bis 145° getrocknet, verlor 0,032 (se)ines Gewichtes, weswegen es zusammengesetzt ist aus:

C	45,23
H	6,30
O	48,47
	100,00.

E. Ein Theil desselben Satzmehles (vorher bei 80° ge-

trocknet) wurde im luftleeren Raume bei 100° getrocknet und verlor 0,02. Nimmt man also an, dass diese Wassermenge vor der Analyse C entfernt worden wäre, so hätte diese folgende Zusammensetzung geben müssen:

C	44,45
H	6,39
O	49,16
	100,00.

F. Satzmehl der Bohnen, merkwürdig durch seine höckerige und gekrümmte, zuweilen sogar wurmförmige Gestalt. Bei 75 bis 80° an der Luft getrocknet, bot es bei seiner Analyse folgende Resultate dar:

Angewandte Substanz 0,250 Gr.

Kohlensäure	0,390 Gr.
Wasser	0,138 Gr.

sind gleich:

C	43,165
H	6,125
O	51,31
	100,00.

G. Dasselbe Satzmehl, bei 100° im trocknen luftleeren Raume getrocknet, verlor 0,029. Bei Berücksichtigung dieser Wassermenge hätte die Analyse geben müssen:

C	44,4
H	6,0
O	49,6
	100,00.

H. Satzmehl der Maranta arundinacea. Diese Stärke, welche im Handel unter dem Namen Arrow-root vorkommt, wird wegen der Abwesenheit jeder flüchtigen Substanz geschätzt, die ihr, wie andern Stärkesorten, einen unangenehmen Geruch geben könnte (in welcher Hinsicht sie der durch Alkohol gereinigten Kartoffelstärke gleicht), bietet übrigens eine eigenthümliche Bildung dar. Eine ziemlich grosse Anzahl ihrer Körner, unter dem Mikroskope beobachtet, scheint durch eine Fläche, welche durch ihren Mittelpunct geht oder dieser Richtung parallel läuft, abgeschnitten zu sein.

Es wurde bei 80 Grad an der Luft getrocknet. Wird es in diesem Zustande analysirt, so erhält man folgende Resultate:

Angewandte Substanz 0,4 Gr.

Kohlensäure	0,629 Gr.
Wasser	0,229 Gr.

woraus folgt:

C	43,51
H	6,35
O	50,14
	100,00.

Bei 100 Grad in dem trocknen luftleeren Raume getrocknet, verlor es 0,0185. Berechnet man seine Zusammensetzung nach Abzug seiner Wassermenge, so findet man:

C	44,33
H	6,25
O	49,42.

I. Endlich zweimal bei + 140° getrocknet, verlor es noch 0,008, woraus sich ergiebt:

C	44,6
H	6,1
O	49,3
	100,0.

4) Vergleichende Analysen der durch verschiedene Agentien aufgelösten Stärke (Dextrin).

Eine letzte Reihe von Untersuchungen diente zu bestimmen, ob das Product der gänzlichen Auflösung der Stärke durch sehr verschiedene chemische Agentien gleiche Zusammensetzung mit der unveränderten Stärke und ihren mehr oder weniger dichten Theilen habe.

K. Ich untersuchte zuerst eine im Grossen vermittelst einer besondern Röstung erhaltene Substanz, welche das Satzmehl fast ganz löslich macht und ihm eine fahlgelbe, mehr oder weniger dunkle Farbe giebt. Es ist unter dem Namen *Leïocomme* bekannt.

Beim Beobachten unter dem Mikroskope sieht man, dass die Körner dieses Satzmehles nicht merklich in ihrer Gestalt verändert oder zerrissen worden sind.

Durch Waschungen in der Wärme und Kälte mit Alkohol von 36°, nachher von 30°, entzieht man ihm den grössten Theil seines Farbstoffes. Seine Reinigung wird durch Auflösung im Wasser von 90°, durch Filtriren und Abdampfen, Fällen mit Alkohol und durch Trocknen vollends bewerkstelligt. Löst

man es alsdann in warmem Wasser auf, dampft es bis zur Trockne ab, so erhält man es durchsichtig und brüchig. Fein gepulvert und an der Luft bei einer Temperatur von 80° getrocknet, gab die Analyse desselben folgende Resultate:

Angewandte Substanz 0,2 Gr.

Kohlensäure	0,312 Gr.
Wasser	0,112 Gr.

Dies entspricht:

C	43,16
H	6,21
O	50.63
	100,00.

B. Eine Portion von der nämlichen Substanz bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, verlor 0,025. Diess würde in diesem Zustande der Trockenheit folgende Zusammensetzung desselben geben:

C	44,2
H	6,0
O	49,8
	100,0.

B. Ein analoges Handelsproduct, Dextringummi (gomme dextrine) genannt, zeigt gleichfalls die Formen der Stärkekörner, es ist löslicher und nicht so gefärbt als das vorige. Gereinigt gab es bei der Analyse auf drei Decigramme Substanz:

Kohlensäure	0,48
Wasser	0,169

oder

C	44,27
H	6,27
O	49,46
	100,00.

Es war bei + 100° im luftleeren Raume getrocknet worden.

C. Die Stärke lässt sich in der Kälte durch ein Verfahren löslich machen, das dem ähnlich ist, welches Biot zur Erhaltung des Dextrins anwendete. Man zerreibt sie mit ihrem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, verdünnt und zerreibt das Magma mit seinem halben Volumen Wasser, lässt das Ganze eine Stunde lang stehen, fällt durch Alkohol und verdünnt es mit Wasser (zehnmal abwechselnd), löst es auf,

rirt und dampft es nachher bis zur Trockne ab. Alsdann rd es zerrieben, im trocknen luftleeren Raume bei einer Temtur von 100° getrocknet. In diesem Zustande analysirt, gab e lösliche Stärke:

ngewandte Substanz, 0,3 Gr.

Kohlensäure	0,476 Gr.
Wasser	1,165 Gr.
woraus sich ergiebt:	
C	43,57
H	6,11
O	50,32
	100,00.

D. Man erhält auch die Auflöslichkeit der Stärke, wenn n sie mit 0,5 ihres Gewichtes Natron oder Kali behandelt, elche in fünfundzwanzigmal so viel Wasser dem Gewichte ch rein aufgelöst wurden, indem man zehn bis zwölf Stunn lang die Mischung bei einer Temperatur von 50 bis 60° hält und sie von Zeit zu Zeit umschüttelt; man scheidet hierf die fremdartigen Körper, wie eben erwähnt, durch Alkohol d Wasser abwechselnd, nachher vermittelst Filtrirens und Abmpfens bis zur Trockne ab. Die Substanz, so zubereitet und i 80° getrocknet, giebt folgende Zahlen:

ngewandte Substanz, 0,295 Gr.

Kohlensäure	0,4585 Gr.
Wasser	0,164 Gr.
Daraus folgt:	
C	43,00
H	6,17
O	50,83
	100,00.

Die nämliche Substanz, bei 100° im trocknen luftleeren laume getrocknet, verliert 0,00959. Dadurch lässt sich ihre Zusammensetzung zurückführen auf:

C	44,8
H	6,0
O	49,2.

Es werden also alle analysirten Substanzen nach völligem Trocknen bei einer Temperatur von 100° im luftleeren Raume lurch die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_5$ oder $C_{24}\ H_{20}\ O_{10}$ dargestellt. Das Trocknen zwischen + 140 und 145°, wenn es sie nicht uf eine beträchtliche Weise verändert, modificirt so wenig ihre

Elementarzusammensetzung, dass deswegen für sie keine andre Formel angenommen werden könnte.

Es blieb noch übrig, das Atomgewicht des Dextrins mit dem für die Stärke angenommenen zu vergleichen, um die so lange erörterte Frage völlig zu entscheiden und alle vorigen Resultate zu controliren. Diese neuen Untersuchungen boten Schwierigkeiten einer andern Art dar, die ich endlich überwunden habe.

Atomgewicht des Dextrins, abgeleitet aus seinen Verbindungen mit dem Bleioxyd und dem Baryt.

Das ganz rein erhaltene Dextrin zeigt den letzten Grad der Zertheilung der Stärke. Auch lassen sich die wässerigen Auflösungen des Dextrins durch keines der zahlreichen bisher versuchten Agentien fällen, welche die aufgequollene und im Wasser aufgelöste Stärke zusammenziehen und in ihr Eigenschaften offenbaren, die von der Organisation und der eigenthümlichen Gruppirung ihrer integrirenden Molecüle abhängen.

Indem ich annahm, dass, wenn das Dextrin noch nicht hätte durch eins der Metalloxyde gefällt werden können, die sich mit den meisten organischen Substanzen verbinden, diess entweder davon abhängen konnte, dass die Verbindung löslich war, oder davon, dass sie in Gegenwart einer sogar schwachen Säure nicht möglich gewesen wäre, versuchte ich zuerst, nicht sehr kräftige auflösende Agentien völlig gesättigt, nachher eine Base anzuwenden, welche auf die organische Substanz ohne Wirkung ist.

Folgendes sind die Resultate der nach diesen Ansichten unternommenen Untersuchungen:

Das Dextrin, bis zur Sättigung in Alkohol von 0,56⁰ bei einer Temperatur von + 24⁰ aufgelöst, setzte sich als Hydrat in Syrupconsistenz und in um so grössern Mengen ab, je mehr die Temperatur sank. Es wurde durch abermaliges Erwärmen bei + 24⁰ und durch Schütteln aufgelöst.

Diese Auflösungen in verschiedenen Verhältnissen wurden durch wasserfreien Alkohol oder solchen von 0,95 reichlich gefällt. Keine derselben wurde durch die wässerigen Auflösungen des neutralen oder drittelessigsauren Bleioxydes gefällt,

selbst nicht durch eine gesättigte Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes in Alkohol von 0,56 Graden.

Dieselben Thatsachen wurden beim Zusammenmischen der gesättigten Auflösungen des Dextrins und essigsauren Bleioxydes in Alkohol von 0,4 beobachtet.

Da diese Mittel noch nicht das Fällen des verbundenen Dextrins bewirkte, so wurde das zweite Verfahren versucht.

In dieser Absicht wurde ein Ueberschuss von Ammoniak zu einer verdünnten wässerigen Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd hinzugesetzt. Die Flüssigkeit wurde filtrirt. Nach Verlauf einiger Stunden fing sie an, weisse, sehr feine, nadelförmige, glänzende Krystalle abzusetzen, die sich allmählig gruppirten.

Wenn man in eine kalte concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen Ueberschuss von Ammoniak giesst, so findet soglich ein reichlicher Niederschlag statt. Durch Erhöhung der Temperatur und Hinzusetzen eines Volumens Wasser wird das Ganze aufgelöst und eine sehr langsame Krystallisation in strahligen Büscheln folgt bei der Abkühlung.

Ammoniak, in eine bei + 20° gesättigte Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxydes in Alkohol von 0,4 gegossen, giebt einen so reichlichen Niederschlag, dass die Mischung gerinnt.

Wenn man dieses dem Anscheine nach undurchsichtige und amorphe Magma unter dem Mikroskope untersucht, so erkennt man, dass es aus denselbeu oben beschriebenen nadelförmigen Krystallen besteht, die aber weit feiner sind.

Löst man sie übrigens bei einer Temperatur von + 80° ohne Zutritt von Luft wieder auf, so erzeugen sie dieselben Krystallisationen in strahligen Warzen.

Vor wie nach der Krystallisation gaben die wässerigen Auflösungen des essigsauren Bleioxydes, eben so wie die abgesondert wieder aufgelösten und noch einen Ueberschuss von Ammoniak enthaltenden Krystalle mit den Auflösungen des Dextrins einen weissen, undurchsichtigen, sehr voluminösen, durch einen Zusatz von Essigsäure*) löslichen Niederschlag. Diesel-

*) Die Gegenwart des Ueberschusses an Ammoniak ist ohne Zweifel die bestimmende Ursache der Reaction, weil sich diese Base mit der Essigsäure in dem Augenblicke verbindet, wo das Bleioxyd

Elementarzusammensetzung, dass deswegen für sie keine dre Formel angenommen werden könnte.

Es blieb noch übrig, das Atomgewicht des Dextrin dem für die Stärke angenommenen zu vergleichen, um di lange erörterte Frage völlig zu entscheiden und alle v Resultate zu controliren. Diese neuen Untersuchungen Schwierigkeiten einer andern Art dar, die ich endlich wunden habe.

Atomgewicht des Dextrins, abgeleitet aus seinen Verbin gen mit dem Bleioxyd und dem Baryt.

Das ganz rein erhaltene Dextrin zeigt den letzten der Zertheilung der Stärke. Auch lassen sich die wäs Auflösungen des Dextrins durch keines der zahlreichen versuchten Agentien fällen, welche die aufgequollene Wasser aufgelöste Stärke zusammenziehen und in ihr schaften offenbaren, die von der Organisation und der thümlichen Gruppirung ihrer integrirenden Molecüle abh

Indem ich annahm, dass, wenn das Dextrin noch hätte durch eins der Metalloxyde gefällt werden könne sich mit den meisten organischen Substanzen verbinden, entweder davon abhängen konnte, dass die Verbindung war, oder davon, dass sie in Gegenwart einer sogar chen Säure nicht möglich gewesen wäre, versuchte ich nicht sehr kräftige auflösende Agentien völlig gesättigt, her eine Base anzuwenden, welche auf die organisch stanz ohne Wirkung ist.

Folgendes sind die Resultate der nach diesen A unternommenen Untersuchungen:

Das Dextrin, bis zur Sättigung in Alkohol von 0, einer Temperatur von + 24° aufgelöst, setzte sich als H Syrupconsistenz und in um so grössern Mengen ab, je Temperatur sank. Es wurde durch abermaliges Erwär + 24° und durch Schütteln aufgelöst.

Diese Auflösungen in ve hiedene sen durch wasserfreien Alkoh 5 gefällt. Keine derselben sungen des neutralen oc

Zu-
hen
der
na-
ten
ich
das
el-
eu-
bei

iese
an;
hne
alte

147
illi-
eich

O,
=
ex-
der
or-

ei
e
-
-

ben Agentien fällen weder den im Wasser, noch den in mehr oder weniger verdünntem Alkohol aufgelösten Rohrzucker, noch die wässerige Auflösung des Stärkzuckers; sie fällen aber die Auflösung dieses letztern Zuckers in Alkohol, und der Niederschlag ist im Wasser löslich.

Folgendes sind die Resultate, welche bei Anwendung des ammoniakalischen essigsauren Salzes**) zur Fällung des Dextrins erhalten wurden. Dasselbe Salz lässt sich vielleicht zur Bestimmung des Atomgewichtes einiger andern organischen Substanzen anwenden, welche sich schwer verbinden lassen.

5 Decigramme Dextrin-Bleioxyd, welche dadurch erhalten wurden, dass das Dextrin in einen Ueberschuss des Reagens gegossen wurde, wohl gewaschen und bei 50° im luftleeren Raume getrocknet, nachher verbrannt, liessen einen Rückstand von Bleioxyd, der 2,89 wog, so dass diese Menge mit 2,11 Dextrin verbunden war.

Hieraus folgt 2,19: 2,11 = 1394,5 : 1018,1.

Nun würde aber die Elementarzusammensetzung des Dextrins, so wie ich angegeben habe, geben:

C_{12}	458,6
H_{10}	62,4
O_5	500,0
	1021,0.

Das dem Atome des Bleioxydes äquivalente Gewicht des Dextrins muss also gleich 1021 sein.

Um zu sehen, ob nicht noch eine andere Zusammensezzung bestehen könne, veränderte ich die Umstände der Reaction auf folgende Weise. Das ammoniakalische essigsaure Salz wurde in kalter wässeriger Auflösung allmählig und unter heftigem Umschütteln in eine warme Auflösung des Dextrins gegossen. Bei jedem Zusatze sah man einen Niederschlag sich bilden und bei der Bewegung verschwinden.

sich zum Dextrin begiebt. Wirklich halten die nadelförmigen, wohl gewaschenen und im luftleeren Raume getrockneten Krystalle kein Ammoniak mehr zurück, und ihre Auflösung fällt das Dextrin nicht mehr. Die Fällung findet statt, wenn man alsdann Ammoniak der Mischung zusetzt.

**) Ich bezeichne hiermit die Auflösung des dreifachbasischen essigsauren Bleioxydes, welches essigsaures Ammoniak und einen Ueberschuss von Ammoniak enthält.

Es wurde auf diese Weise fortgefahren, bis sich ein permanenter Niederschlag erzeugte, welcher an Volumen fast der Hälfte von dem gleich war, was ein Theil der nämlichen Auflösung bei einem Ueberschusse des Reagens geben konnte.

Der so erzeugte Niederschlag wurde gesammelt und ohne Zutritt von Kohlensäure gewaschen.

Die überstehende klare Auflösung enthielt eine eigenthümliche Verbindung von Oxyd und Dextrin; denn sie wurde durch Alkohol in dem Grade gefällt, dass sie eine weit grössere Menge Dextrin aufgelöst haben musste. Ich werde die Analyse dieser Verbindung weiter unten angeben.

Das Waschwasser enthielt abnehmende Mengen der vorigen und der den Niederschlag bildenden Verbindung. Ich habe mich durch mehrere Einäscherungen davon überzeugt.

Der Niederschlag selbst enthielt noch eine merkliche Menge dieses Gemenges. Es musste zweimal folgender Reinigung unterworfen werden, um ihm eine constante Zusammensetzung zu geben, welche neue Waschungen nicht mehr veränderten. Der Niederschlag wurde in der Wärme aufgelöst, die Auflösung in einer Retorte abgedampft, bis der Siedepunct gleich 115° war. Nach dem Erkalten erzeugte ein Ueberschuss von Ammoniak den Niederschlag, welcher gesammelt, gewaschen und getrocknet wurde.

Um so sehr als möglich die Wirkung der Kohlensäure der Luft zu vermeiden, wurden alle Waschungen und Filtrirungen mit Wasser, dem das Gas entzogen war, und in einem verschlossenen Behältnisse vorgenommen, welches auf ausgedehnten Flächen Kalkhydrat enthielt. Uebrigens wurde bei jeder Manipulation noch keine Minute darin verweilt, und die Gefässe wurden jedesmal unter Glocken gestellt, welche durch eine Auflösung von Aetznatron abgesperrt waren.

Die so gereinigte Verbindung wurde bei + 100° getrocknet, bis der Verlust aufhörte. Als sie darauf in unfühlbares Pulver verwandelt wurde, entwickelte sie eine neue Menge Wasser bei der nämlichen Temperatur, dann gab sie nach völligem Verbrennen folgende Resultate:

3 Decigramme wurden reducirt auf:

1ster Versuch.	2ter Versuch.	3ter Versuch.	Mittel.
1,18	1,2	1,225	1,202,

woraus folgt 120,2 : 179,8 = 1294,5 : 2086 *).

Wenn man annimmt, dass diess die Verbindung eines Atomes zu einem Atom sei, so müsste das Atomgewicht des Dextrins durch C_{24} H_{20} O_{10} dargestellt werden, welche Resultate unser erster Versuch annehmbar machte, weil er mit einer an Metalloxyd reichen Verbindung stattfand, die folglich doppeltbasisch sein musste.

Da die Auflösung des Baryts in Holzgeist von Dumas und Peligot mit Erfolg angewendet worden ist, um das Atomgewicht des Rohr- und Traubenzuckers zu bestimmen, so versuchte ich auch dieses Reagens.

Der Holzgeist von 97° nach Gay-Lussac's Aräometer, mit seinem Volumen Wasser verdünnt, kann in allen Verhältnissen mit der bei einer Temperatur von + 24° gesättigten Auflösung des Dextrins in Alkohol von 0,56° gemischt werden, ohne dass ein Niederschlag stattfindet. Diese Mischung aber wird in voluminösen Flocken durch das ammoniakalische essigsaure Bleioxyd gefällt. Dasselbe findet bei der Auflösung des Dextrins in Holzgeist von 0,5 statt. Ein Ueberschuss dieser Auflösung löst den Niederschlag, besonders in der Wärme, wieder auf. Nach dem Erkalten setzt sich ein Theil des Dextrins in wasserhaltigen Flocken ab.

Wenn man den Baryt fast bis zur Sättigung in Holzgeist auflöst, nachher ihn mit seinem Volumen Wasser verdünnt und umschüttelt, so sieht man bald krystallinische Flocken sich in der Flüssigkeit zeigen und immer grösser gefällt werden, indem sie das Aussehen von Barythydrat zeigen.

Die überstehende Auflösung von Baryt, mit ihrem Volumen Wasser verdünnt, schlägt die Auflösung des Dextrins in Alkohol reichlich nieder. Der Niederschlag ist in einem Ueberschusse von Wasser in der Kälte und noch mehr in der Wärme löslich. Die Auflösung des Dextrins in Holzgeist wird gleichfalls durch das nämliche Reagens gefällt. Die Flüssigkeit wird bei Erhöhung der Temperatur durchsichtig.

*) Die Verbindung des Dextrins, welche über dem Niederschlage stand, wurde durch Alkohol abgeschieden und an der Luft geglüht, das Blei durch Salpetersäure oxydirt. Das Bleioxyd betrug 1 Atom auf 6 Atome Dextrin.

Ich versuchte daher, auch das Atomgewicht des im Alkohol von 0,56° oder in Holzgeist von 0,5° aufgelösten Dextrins aufzufinden, indem ich es mit dem Baryt verband; der in dem mit seinem Gewichte Wasser verdünnten Holzgeiste aufgelöst war, mit dem nämlichen wusch und ohne Zutritt von Luft, oder zum wenigsten gegen den Zutritt der Kohlensäure geschützt, auflöste, in dem luftleeren Raume trocknete u. s. w.

Wenn der Barytniederschlag gewaschen ist, schlägt man das Filter in Lagen von nicht geleimtem Papiere ein und lässt sechs bis acht Stunden lang den grössten Theil der Flüssigkeit aufsaugen.

Der Niederschlag muss dann weggenommen und schnell ohne Papier in das Trocknungsgefäss gebracht werden, um zu verhüten, dass es sich selbst in das Papier hineinziehe. Wirklich wird der Niederschlag, wenn die Wassermenge wegen der grössern Flüchtigkeit des Holzgeistes zunimmt, lange vor dem Trocknen flüssig.

Dieser Niederschlag lässt sich übrigens sehr schwer in dem luftleeren Raume oder in einem Luftstrome, der frei von Kohlensäure ist, trocknen. Man muss von Zeit zu Zeit ein sehr wenig durchdringliches Häutchen zerreissen, das sich auf der Oberfläche bildet, oder ihn in sehr dünnen Schichten ausbreiten.

Ich habe ihn trocken und pulverig dadurch erhalten, dass ich die Entfernung des Wassers durch zweimaligen Zusatz von Holzgeist unterstützte, durch Erhöhung der Temperatur bis zu + 180°, zu der ich ganz allmählig aufstieg und die ich nachher vierundzwanzig Stunden erhielt, durch Reiben und wiederholtes Austrocknen während eines gleichen Zeitraumes bei der nämlichen Temperatur.

Die Zusammensetzung aus Baryt und Dextrin, trocken vermittelst aller vorher angegebenen *) genauen Vorsichtsmaassregeln bereitet, gab, nachdem die Resultate verschiedener Ver-

*) Sie hielt das Wasser so fest zurück, dass, als sie durch den Einflus eines Stromes trockner von Kohlensäure freier Luft bei einer 6 Stunden erhaltenen Temperatur von 100° fest und pulverig geworden war, ihr Verlust durch Einäscherung nach einem beträchtlichen Aufblähen 231 auf 300 betrug. Es blieben nur 69 Baryt. Nun ist aber 69 : 231 = 956,9 : 3206. Zieht man von

brennungen übereinstimmend geworden waren, folgende Zahlen:

Drei Decigramme liessen als Rückstand:

1ster Versuch.	2ter Versuch.	3ter Versuch.	Mittel.
0,96	0,59	0,95,5	0,95,5

oder 95,5 Baryt auf 204,5 Dextrin.

Hieraus folgt 95,5 : 204,5 = 956,9 : 2049. Endlich macht man folgenden entscheidenden Schluss, dass das Atomgewicht des Dextrins, durch die Formel C_{24} H_{20} C_{10} dargestellt, theoretisch gleich 2042 ist.

Um alle vorigen Resultate völlig zu controliren, entschloss ich mich, die Zusammensetzung aus Dextrin und Bleioxyd durch Kupferoxyd zu bestimmen und die erhaltenen Zahlen mit denen zu vergleichen, welche die entsprechende bestimmte Stärkeverbindung geben würden.

Die Elementaranalyse des doppeltbasischen Dextrin-Bleioxydes gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz 842 Milligramme.

Kohlensäure	572
Wasser	200,

woraus sich ergiebt:

Kohlenstoff	1,58	3,57	8,42
Wasserstoff	0,22		
Sauerstoff	1,77		
Bleioxyd		4,85	

und das Verhältniss zwischen dem Oxyde und dem Dextrin 485 : 3,57 = 2789 : 2052, oder die Formel 2Pb OC_{24} H_{20} O_{10}, die man entweder aus der Summe der Elemente der organischen Substanz, oder auch aus ihren unter sich proportionirten Gewichten ableitet.

Das neutrale Dextrin-Bleioxyd gestattete dieselben Schlüsse, und seine Formel schien Pb O C_{24} H_{20} O_{10} zu sein. Das so verbundene Dextrin bot also ein Beispiel von Isomerie mit dem Rohrzucker dar.

dieser Zahl das damit verbundene Aequivalent des Dextrins oder 2042 ab, so bleibt 1161 oder fast 10 Atome Wasser übrig. Eben so, bei + 140° getrocknet, behält sie 7 Aequivalente Wasser und bläht sich noch vor dem Verbrennen auf. Nur nach einem zwölfstündigen Trocknen bei + 180° bis 190° hörte sie auf, sich aufzublähen, und die Verhältnisse ihrer Bestandtheile änderten sich nicht mehr. Uebrigens hatte sie ihre Auflöslichkeit im Wasser und ihre andern Charaktere behalten.

Da jedoch der letztere ein Atom Wasser in freiem Zustande enthält, das man ihm bei seiner Verbindung entziehen kann, so glaubte Dumas, dass diess nicht beim Dextrin der Fall sein werde, und nachdem er diesen Zweifel durch Analysen zweier bei + 180° im luftleeren Raume getrockneten Dextrin-Bleioxyde bestätigt hatte, so vermochte er mich, mich meinerseits davon zu überzeugen. Ich unterwarf daher das zweifachbasische gepulverte unfühlbare Dextrin-Bleioxyd, welches mir die vorher analysirte Menge gegeben hatte, von Neuem dem Trocknen im trocknen luftleeren Raume zweimal bei einer Temperatur von 175° bis 180°.

Die ursprünglich weisse Verbindung nahm durch diese Erhöhung der Temperatur eine deutliche fahlgelbe Farbe an; sie war aber in schwacher Essigsäure löslich geblieben, ohne Rückstand, ohne Gasentwickelung und ohne Färbung. Sie hatte also keine merkliche Veränderung erlitten.

3535 Milligramme wurden bei dieser Operation auf 3447 reducirt, woraus sich ergiebt, dass die 942 analysirten Milligramme sich auf 820 reduciren lassen würden, welche gleich sind:

C	158,0	335,0	820,0.
H	19,7		
O	157,3		
PbO		485,0	

Diese Zahlen entsprechen der Formel 24 H_{18} O_9 2Pb O, in welcher der Kohlenstoff sich zum Wasserstoff verhält = 917,28 : 112,32, oder auch = 158 : 19,45, und das Dextrin-Bleioxyd zur organischen Substanz = 4718 : 1929, oder auch = 820 : 335,2. Vergleicht man alle Zahlen der Formel mit denen der Analyse, so findet man:

		Berechnung.	Versuch.
C_{24}	9,18,24	19,45	19,2
H_{18}	112,5	2,38	2,4
O_9	900,0	19,17	19,3
2 Pb O	2789,0	59,0	59,1
	4719,74	100,00	100,0.

Das neutrale Dextrin-Bleioxyd verlor beim Trocknen bei + 175° C. in Bezug auf die organische Substanz eine gleiche Menge Wasser. Es wird daher das Dextrin, welches so trokken ist als man es erhalten kann, durch C_{24} H_{20} O_{10} dar-

gestellt. Es enthält aber alsdann 1 Atom chemisch gebundenes Wasser. Dieses kann ihm nach seiner Verbindung mit dem Bleioxyd entzogen werden, und dann ist sein Atomgewicht $C_{24}\ H_{18}\ O_9 = 1930$.

Es blieb noch zu untersuchen übrig, ob das Atomgewicht der reinen Stärke gleich sei dem des Dextrins, was den letzten Beweis der chemischen Identität beider Körper abgeben oder beweisen konnte, dass sie, bei derselben Zusammsetzung in ihrem isolirten Zustande, doch in ihren Verbindungen verschieden wären.

Ich bereitete daher ein zweifachbasisches Amylon-Bleioxyd, indem ich 2 Gramme reiner Stärke mit 250 Grammen Wasser behandelte, die Mischung bis zum Sieden erhitzte, welches 20 Minuten lang ohne Abdampfen unterhalten wurde. Die ganze Flüssigkeit auf zwei Filter gebracht, gab eine helle Auflösung, welche in einen Ueberschuss der Auflösung des ammoniakalischen essigsauren Bleioxydes gegossen wurde. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, im trocknen luftleeren Raume bei einer Temperatur von ungefähr 180° C. abtropfen gelassen, nahm alsdann eine fahle Farbe an, ähnlich der des derselben Temperatur unterworfenen Dextrin-Bleioxydes.

Die Elementaranalyse dieses Amylon-Bleioxydes gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz 8,245 Decigramme.

Wasser	1,97
Kohlensäure	0,37,

woraus folgt:

112,5 : 12,5 = 1,97 :	H	2,188
1,97 = 0,2188	O	17,512
27,65 : 76,5 = 6,37 :	C	17,624
	PbO	45,126
		82,450.

Bei diesen Zahlen ist das Verhältniss des Oxydes zu gering, um genau der zweifachbasischen Zusammensetzung entsprechen zu können, aber die Bildung einer kleinen Menge neutralen Amylon-Bleioxydes reicht zur Erklärung dieses Resultates hin, und es ist noch schwieriger, es in Bezug auf die Stärke, wegen ihrer Zusammenziehbarkeit, als bei dem Dextrin zu vermeiden. Uebrigens ändert diess nichts in den

Verhältnissen zwischen den Elementen der organischen Substanz. Man sieht, dass sie der Formel C_{24} H_{18} O_9 entsprechen.

Vergleicht man bei den Zahlen der Analyse das Verhältniss zwischen dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe mit dem, welches die Theorie giebt, so erhält man wirklich 17,624 : 2,188 = 917,28 : 113,8 statt 112,5.

Ich glaubte jedoch, es versuchen zu müssen, den Formeln der Theorie bei den Versuchen noch näher zu kommen, und bereitete in dieser Absicht eine zweite Menge Amylon-Bleioxyd, indem ich noch mehr Vorsichtsmaassregeln nahm, um die Bildung des neutnalen Amylon-Bleioxydes zu vermeiden. Um die Substanz auch noch besser zu trocknen, verwandelte ich sie im Augenblicke der letzten Aussetzung im trocknen luftleeren Raume bei 180° in ein unfühlbares Pulver.

Folgendes sind die Resultate der Analyse:

Angewandte Substanz 8,55.

Kohlensäure	6,40
Wasser	1,95,

woraus sich ergiebt:

276,5 : 76,5 = 64 :	C	177,10	372,10	854,19.
112,5 : 12,5 = 295 :	H	21,66		
	O	173,34		
	Pb O		582,09	

Man sieht, dass die Base hier noch von der theoretischen Menge abweicht. Aber die Formel der organischen Substanz stimmt so genau als möglich mit diesen Zahlen überein. Wirklich findet man, wenn man das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe bestimmt, 177,1 : 21,66 = 917,28 : 112,20 statt 112,32. Diess zeigt, dass die der Analyse unterworfene Zusammensetzung eine kleine Menge neutrales Amylon-Bleioxyd enthielt.

Berzelius war zu demselben Schlusse gelangt, indem er das basische salpetersaure Bleioxyd anwendete, um eine kochende mit Ammoniak gemischte Stärkeauflösung zu fällen. Blos weil er das Trocknen nur bei höchstens 100° vorgenommen hatte, war das Amylon-Bleioxyd weiss geblieben und hatte ein Atom Wasser behalten*)

*) So dass die zuletzt von ihm und Liebig angenommene Formel ist 1 oder 2 PbO, C_{24} H_{20} O_{10}, genau gleich 1 oder 2 PbO, C_{24} H_{18} O_9 + H_2 O.

Endlich hatte dieser Chemiker vormals angekündigt*) dass es nicht möglich sei, bei diesem Verfahren genau de Augenblick zu treffen, wo sich weder das neutrale Amylon-Bleioxyd noch das unlösliche basische salpetersaure Bleioxy bilde.

Ich hoffte jedoch, vermittelst des neuen Reagens dazu z gelangen, welches mir die Anwendung eines Ueberschusse von Ammoniak in den beiden Flüssigkeiten gestattete. Dies Operation hatte einen vollständigen Erfolg.

Bereitung des zweifachbasischen Amylon-Bleioxydes.

10 Gramme reine Stärke werden unter Umschütteln i 1200 Grammen Wasser erhitzt, die Flüssigkeit wird nach de Filtriren bis zum Kochen erhitzt, und es werden 20 Cubik-centimeter Ammoniak zugesetzt, welche vorher mit 40 Cen-timeter Wasser verdünnt wurden. Alsdann giesst man da Ganze unter Umschütteln in das aufgelöste und helle essigsaur Bleioxyd mit Ammoniak im Ueberschusse.

Man bereitet diese Auflösung, indem man 5 Gramm Ammoniak zu der siedenden Auflösung von 30 Grammen neu-tralen essigsauren Bleioxydes in 200 Grammen Wasser hinzu-setzt, was in der Flüssigkeit folgende Reaction erzeugt:

3 Atome krystallisirtes neutrales essigs. Blei-oxyd	7125,0	=	1 At. dreifach-basisches es-sigs. Bleioxyd	4939,0
3 Atome Ammoniak	643,5		2 At. essigsau-res Ammo-niak	1715,0
	7768,5		1 At. Ammo-niak	214,5
			8 At. Wasser	900,0
				7768,5

Das essigsaure Ammoniak macht das dreifachbasische es-sigsaure Bleioxyd ungeachtet des Ueberschusses von Ammonia beständig, und die Gegenwart dieser Base in den beide Auflösungen verhindert, dass sich neutrales essigsaure Bleioxyd bildet, welches die Stärke nicht zersetzen würde Der Niederschlag des Amylon-Bleioxydes setzt sich ab. Nac Verlauf einer Stunde giesst man ab und ersetzt das Abgegos-

*) Anciennes Annales d. chim., T. XCV.

sse durch eine gleiche Menge kochenden Wassers. Diese Waschung durch Abgiessen wiederholt man viermal, und immer in einem verschlossenen Gefässe. Man sammelt den Absatz auf ein mit kochendem Wasser gewaschenes Filter, füllt viermal nach einander das Filter mit kochendem Wasser an, sobald der grösste Theil der Flüssigkeit abgetropft ist, aber ohne zu warten, bis das Amylon-Bleioxyd sich zusammgezogen hat, wodurch es aufreissen würde. Das Filtriren muss unter einer Glocke vorgenommen werden, wo die Luft frei von Kohlensäure ist.

Nach dem letzten Hinzusetzen von Wasser lässt man zwei bis drei Stunden lang abtropfen und wickelt das Filter in sechs Doppellagen nicht geleimten Papieres ein. Das Trocknen beginnt man im luftleeren Raume über Kali und vollendet es mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, vornehmlich aber, nachdem die Substanz in ein unfühlbares Pulver verwandelt und die Temperatur bis zu 180° gesteigert worden war. Das Amylon-Bleioxyd giebt alsdann constant sowohl beim Verbrennen als bei der Elementaranalyse die durch C_{24} H_{18} O_9 dargestellte Verbindung.

Folgendes sind die Einzelheiten der Analyse des zweifachbasischen Amylon-Bleioxydes:

Versuch durch Verbrennen an der Luft.

Substanz 0,107 Grm.

Oxyd und metallisches Blei	50 Milligrm.
Blei, frei von Oxyd	46,1 „

Diess giebt 62,5 Bleioxyd auf 107 oder 58,88 Procent.

Elementaranalyse.

Substanz 0,909.

Wasser	0,194
Kohlensäure	0,646,5,

woraus folgt:

H	21,55	372,8	909,0.
O	172,45		
C	178,8		
PbO		536,2	

Diese Zahlen, mit denen der Formel verglichen, gaben:

		Berechnung.	Versuch.
C_{24}	918,24	19,45	19,66
H_{18}	112,5	2,38	2,37
O_9	900,0	19,17	19,07
2 PbO	2789,0	59,0	58,90
	4719,74	100,00	100,00.

Man bereitet das zweifachbasische Dextrin-Bleioxyd auf dieselbe Weise, nur braucht man weniger Wasser zur Auflösung des Dextrins. Das Product ist constanter und lässt sich leichter erhalten als durch die andern Mittel.

Die Formel für die Stärke und das freie Dextrin ist also $C_{24}\ H_{20}\ O_{10}$, während sie, wenn man das Atom Wasser durch eine Base ersetzt, $C_{24}\ H_{16}\ O_9$ wird und das Atomgewicht gleich 1930 ist.

Das Dextrin ist daher hinsichtlich seiner Elementarzusammensetzung so wie auch seiner Wirkung auf das polarisirte Licht mit der Stärke identisch.

Das Dextrin und die Stärke sind nicht isomerisch mit einander. Sie scheinen wirklich die Bedingungen eines solchen Zustandes zu vereinigen; denn sie zeigen zugleich dieselben Verhältnisse zwischen ihren Atomen und sehr verschiedene Phänomene unter dem Einflusse zahlreicher Agentien. Aber diese Phänomene hängen vielmehr von der Gestalt und dem Aggregationszustande der Theilchen ab.

Sie lassen sich durch eine grosse Anzahl von Modificationen verändern, die weder in der Zusammensetzung noch in dem Atomgewichte der Substanz eine Veränderung hervorbringen.

So zeigt die Stärke, die immer chemich gleich ist, aber von verschiedenen Vegetabilien, oder unter dem veränderlichen Einflusse des Bodens und der Jahreszeit, oder endlich in einem verschiedenen Alter abgesondert wurde, sehr verschiedene Grösse der Körner und sehr verschiedene Grade des Zusammenhanges. Blos mechanischen Wirkungen unterworfen, erzeugt sie mit dem Wasser, dem Alkohol, dem Kali, dem Natron, dem Baryt, dem Jod, dem Gerbstoff, dem essigsauren Bleioxyd, den neutralen Salzen u. s. w. eine Menge verschiedenartiger Reactionen.

Noch mehr durch die kräftigen Säuren, die ätzenden Alkalien, die Temperatur oder die Diastase zertheilt, welche Agentien hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer chemischen Reactionen ausserordentlich verschieden sind, erzeugt die Stärke alsdann nach und nach neue Phänomene mit denselben Reagentien. Nachher scheint ihre völlige Auflösung plötzlich alle ihre charakteristischen Eigenschaften vernichtet zu haben. Man erhält keine Färbungen noch Niederschläge mehr durch irgend eines der bis dahin mit Erfolg angewendeten Agentien.

Es scheint, dass es für ihren neuen Zustand keine mögliche Verbindung mehr giebt.

Indessen hat sich die innere Zusammensetzung nicht verändert, und ich habe so eben bewiesen, dass man durch neue Mittel ähnliche bestimmte Verbindungen mit den Basen erhält, aus denen dasselbe Atomgewicht sich ableiten lässt.

So wie die Vegetation diesen Stoff giebt, besitzt er besondere organische Formen, welche lange Zeit, selbst in ihrer wässerigen Auflösung widerstehen. Ihr Vermögen, sich zusammenzuziehen und auszudehnen, zeigt sich beim Zusammentreffen mit einer Menge von Reagentien.

Diess ist vielleicht ein merkwürdiges Beispiel von der Anwendung der zahlreichen Mittel, welche die Chemie und Physik zur Untersuchung eines Körpers darbieten, der schon auf der Grenze der durch andre Mittel wahrnehmbaren Organisation steht, um diese durch alle Abstufungen der allmählig vorschreitenden Desorganisation bis zu ihrer vollkommnen Auflösung zu verfolgen und dann selbst gewisse Bedingungen aufzufinden, welche nützliche Anwendungen für die Künste zulassen.

Ich glaube noch aus dieser Art von Untersuchungen schliessen zu können, die ich noch auf andre organische Substanzen auszudehnen hoffe, dass, obgleich man durch sehr leichte Mittel dahin gelangt, die Stärke in Dextrin und in alle intermediäre Grade der Auflöslichkeit umzuwandeln, man niemals von dem Dextrin oder seinen gleichartigen Stoffen zur Stärke zurückgehen wird, eben so wenig als man dahin gelangen wird, durch Kunst ein einziges Korn Globulin, ein Saftbläschen, ein organisches Gewebe, irgend ein Organ der vegetabilischen Reproduction zu bilden.

Das Studium der organischen Körper, welche noch von der Organisation abhängige Eigenschaften besitzen, scheint mir seinen Nutzen zu haben und wegen seiner eigenthümlichen Schwierigkeiten einige Nachsicht zu verdienen. Wenn diese Charaktere der Organisation unter unsern Händen verschwinden, so treten diese Körper in die Classe der organischen, aber nicht organisirten Stoffe zurück.

Ohne Zweifel würden sie alsdann auf eine noch angemessenere Weise unter die unorganischen Körper gestellt werden, wie Thénard und Dumas es vorgeschlagen haben.

XIV.

Ueber die Menge des in dem Mehle mehrerer auf demselben Boden angebauten Weizengattungen enthaltenen Klebers.

Von

Boussingault.

(Annales de Chimie et de Physique, T. LXV. Jul. 1837. S. 301.)

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, haben zum Zweck, die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Mehlsorten kennen zu lehren, die von einer ziemlich grossen Anzahl von Weizengattungen herkommen, welche zwar einen verschiedenen Ursprung haben, alle aber auf dem nämlichen Boden und in demselben Himmelsstriche angebaut wurden.

Das übliche Verfahren zur Bestimmung des Klebers des Weizenmehles besteht in dem Auswaschen. Man macht einen Teig, den man nachher unter einem dünnen Wasserstrahle knetet. Bei diesem eben nicht genauen Verfahren ist es unmöglich, im Anfange des Waschens einen Verlust an Kleber zu vermeiden. Es is übrigens bekannt, dass, wenn man mit Gemengen von Mehl und Stärke arbeitet, man niemals den ganzen Kleber erhält, den man von der nämlichen Menge ungemengten Mehles erhalten würde; ausserdem verliert man nothwendig den löslichen vegetabilischen Eiweissstoff. Endlich erfordert dieses Verfahren, dass man zum wenigsten mit hundert Grammen Mehl arbeite.

Da ich blos sehr kleine Proben von Weizen zu meiner Verfügung hatte, so musste ich nothgedrungen ein anderes Verfahren aufsuchen. Ich glaubte, dass es nicht unmöglich sein könnte, zur Kenntniss des Gehaltes an Kleber in einer Mehlsorte durch die Bestimmung des Stickstoffes zu gelangen. Die Bestimmung des Stickstoffes ist eine leichte Operation, fähig, ein genaues Resultat zu geben, wenn man alle angemessene Vorsichtsmaassregeln trifft. Diese Bestimmung erfordert übrigens nicht mehr Zeit als die Ausziehung des Klebers nach dem gewöhnlichen Verfahren, wenn man das Trocknen darunter begreift, welches sehr viel Zeit erfordert. Um aber das Gewicht des Klebers aus dem des Stickstoffes zu berechnen, musste man zuerst die Zusammensetzung des stickstoffhaltigen Bestandtheiles des Mehles kennen; denn der Kleber Beccaria's ist keine gleichartige Substanz, und ausserdem ist es nicht die einzige stickstoffhaltige Substanz, die sich im Weizen befindet. Ich musste folglich zuerst die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Substanzen des Mehles bestimmen.

I. Roher Kleber.

Der Kleber wurde aus einem Teige erhalten, welcher aus Mehl von der ersten Qualität gemacht war. Der feuchte Kleber wurde zuerst im Marienbade getrocknet, nachher gepulvert. Das Trocknen wurde im luftleeren Raume vollendet.

1 Gramm trockner Kleber liess 0,013 Asche.

I. 0,309 Gr. (nach Abgang der Asche) gaben: Kohlensäure 0,596, Wasser 0,231 Gr.

II. 0,3335 Gr. (nach Abzug der Asche) gaben: Kohlensäure 0,649, Wasser 0,237 Gr.

I. 0,2762 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 33,1 Cubikcentimeter = 0,0419 Gr. = 0,1507.

II. 0,307 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 36,2 Cubikcentimeter = 0,0458 Gr. = 0,1491 Gr.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	0,533	0,538	0,535
Wasserstoff	0,072	0,068	0,070
Stickstoff	0,150	0,150	0,150
Sauerstoff	0,245	0,244	0,245.

II. Kleber, durch Alkohol erhalten.

In meiner Abhandlung *) über die verschiedenen Futterarten gab ich die Zusammensetzung des im Alkohol löslichen Theiles des rohen Klebers. Ich fand:

Kohlenstoff	0,538
Wasserstoff	0,075
Stickstoff	0,143
Sauerstoff	0,244.

Da ich zu wissen wünschte, ob Kleber von Weizen, der an einem ganz verschiedenen Orte erbaut wurde, ein ähnliches Resultat geben würde, so bereitete ich in Alkohol löslichen Kleber von dem Mehle aus den Umgebungen von Paris. Das erhaltene Product hatte dasselbe Aussehen als der bereits untersuchte, welcher von einer Mehlsorte aus dem Elsass bereitet war. Er unterschied sich jedoch durch einen sehr deutlichen Oelgeruch.

Der Kleber wurde im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,382 Gr. gaben: Kohlensäure 0,757 Gr., Wasser 0,269 Gr.

II. 0,424 Gr. gaben: Kohlensäure 0,830 Gr., Wasser 0,298 Gr.

I. 0,265 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 28,04 Cubikcentimeter = 0,0356 Gr.

II. 0,278 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 30,4 Cubikcentimeter = 0,0385.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	0,548	0,541	0,545
Wasserstoff	0,076	0,077	0,076
Stickstoff	0,135	0,135	0,135
Sauerstoff	0,241	0,247	0,244.

Der zwischen diesem und dem vorher erhaltenen Resultate bemerkbare Unterschied rührt wahrscheinlich von einer kleinen Menge öliger Substanz her.

III. Reiner Kleber.

Bei der Behandlung des rohen Klebers mit Alkohol muss der letztere nothwendig einen Theil der fettigen harzigen Substanzen aufnehmen, die sich darin befinden. Thénard giebt

*) Siehe dieses Journal B. XI., 1.

in seinem Lehrbuche ein Verfahren an, welches sehr wahrscheinlich reinen Kleber geben muss.

Der rohe Kleber wird mit Essigsäure behandelt. Die saure Lösung wird nach dem Filtriren durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Der Kleber schwimmt auf der Flüssigkeit in der Gestalt eines Rahmes. Er wird mit reinem Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Der auf diese Weise erhaltene Kleber ist durchsichtig, farblos, ohne Geruch. Gepulvert hat er eine vollkommen weisse Farbe.

1 Gr. dieses Klebers, im luftleeren Raume getrocknet, liess 0,015 Gr. Asche zurück.

I. 0,312 Gr. (nach Abzug der Asche) gaben: Kohlensäure 0,588 Gr., Wasser 0,201 Gr.

II. 0,3087 Gr. (nach Abzug der Asche) gaben: Kohlensäure 0,580 Gr., Wasser 0,179 Gr.

III. 0,296 Gr. (nach Abzug der Asche) gaben: Kohlensäure 0,566 Gr., Wasser 0,164 Gr.

I. 0,1653 G. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 24,6 Cubikcentimeter = 0,0313 Gr.

II. 0,1586 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 23,6 Cubikcentimeter = 0,030 Gr.

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	0,520	0,520	0,529	0,523
Wasserstoff	0,070	0,064	0,062	0,065
Stickstoff	0,189	0,189	0,189	0,189
Sauerstoff	0,221	0,227	0,220	0,223.

Diese Analysen zeigen, dass der durch kohlensaures Ammoniak bereitete Kleber merklich von dem rohen und dem in Alkohol löslichen verschieden ist. Er enthält mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff.

IV. Pflanzeneiweiss des Weizens.

Der Kleber ist nicht die einzige stickstoffhaltige Substanz, welche sich in dem Weizen befindet. Das Wasser, welches zum Waschen bei der Bereitung des rohen Klebers gedient hat, hält noch eine in der Wärme gerinnbare Substanz aufgelöst, die man Pflanzeneiweiss nennt. Dieses Eiweiss ist dem Weizenmehle nicht eigenthümlich; man findet es vielmehr in den andern Getreidearten wieder, und wahrscheinlich verdanken die

meisten vegetabilischen Nahrungsmittel dieser Substanz grösstentheils ihr nährendes Vermögen.

Um das Eiweiss zu erhalten, vereinigte ich die Waschwässer. Nach Absetzen der Stärke wurde das Wasser abgegossen, und die schleimige Flüssigkeit wurde bis zum Kochen erhitzt. Gegen 80°C. gerann das Eiweiss. Der so geronnene Eiweissstoff hat mit dem Eiweisse der Eier Aehnlichkeit, er ist weiss, nimmt aber beim Trocknen eine braune Farbe an. Das Trocknen wurde im trocknen luftleeren Raume vollendet.

1 Gr. trockner Eiweissstoff liess 0,010 Gr. Asche zurück.

I. 0,2768 Gr. (nach Abzug der Asche) gaben: Kohlensäure 0,527 Gr., Wasser 0,171 Gr.

II. 0,2328 Gr. (nach Abzug der Asche) gaben: Kohlensäure 0,444 Gr., Wasser 0,141 Gr.

I. 0,138 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 20,6 Cubikcentimeter = 0,026 Gr. = 0,188.

II. 0,183 Gr. gaben: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 25,0 Cubikcentimeter = 0,033 Gr. = 0,180. Mittel 0,184.

	I.	II.
Kohlenstoff	0,526	0,527
Wasserstoff	0,069	0,070
Stickstoff	0,184	0,184
Sauerstoff	0,221	0,219.

Diese Zusammensetzung ist dadurch merkwürdig, dass sie der des reinen Klebers gleich ist.

In folgender Tabelle habe ich die mittleren Resultate der vorhergehenden Analysen zusammengestellt.

	Roher Kleber.	Kleber löslich in Alkohol.	Reiner Kleber.	Pflanzeneiweiss.
Kohlenstoff	0,535	0,542	0,523	0,527
Wasserstoff	0,070	0,075	0,065	0,069
Stickstoff	0,150	0,139	0,189	0,184
Sauerstoff	0,245	0,244	0,223	0,220.

Um die Menge des rohen Klebers einer Mehlsorte zu bestimmen, wobei man von der darin enthaltenen Menge von Stickstoff ausgeht, muss das Gewicht des Stickstoffs durch 0,15 dividirt werden.

Da z. B. eine Mehlsorte von Weizen mit Spitzen und violetten Bälgen (froment à barbes et balles violets), der im Elsass angebaut wird, 0,026 Stickstoff enthält, so findet man, dass diese Menge Stickstoff gleich 0,173 rohen Klebers ist.

Bei diesem Verfahren entsteht ein geringer Fehler dadurch, dass ein Theil des im Mehle gefundenen Stickstoffes dem Eiweissstoffe angehört. Da nun aber in diesen Eiweissstoff 0,184 und nicht 0,150 Stickstoff eingehen, so folgt daraus, dass das berechnete Gewicht des rohen Klebers etwas zu hoch ist. Dieser zu hohe Anschlag ist jedoch ganz unbedeutend, weil der Eiweissstoff nur in geringer Menge in das Weizenmehl eingeht.

Nimmt man dagegen die durch das kohlensaure Ammoniak erhaltene stickstoffhaltige Substanz für Kleber an, so muss der Stickstoff des Mehles durch 0,189 dividirt werden, und in diesem Falle würde die Analogie der Zusammensetzung, welche zwischen dem reinen Kleber und dem Eiweissstoffe besteht, genauere Resultate geben. Bei dem vorigen Beispiele würde man finden, dass das Mehl 0,137 Kleber und Eiweissstoff enthält. Ich ziehe es jedoch vor, den Stickstoff in rohen Kleber umzuwandeln, erstlich, weil es die bis jetzt im Mehle bestimmte stickstoffhaltige Substanz ist, sodann weil es noch nicht ganz ausgemacht ist, ob der reine Kleber und der Eiweissstoff die einzigen stickstoffhaltigen Substanzen des Weizens sind.

Um über den Grad der Gewissheit zu urtheilen, welcher die Bestimmung des rohen Klebers durch Stickstoff geben kann, habe ich sie bei der Untersuchung einer Mehlsorte angewendet, die zugleich der mechanischen Analyse unterworfen wurde.

1 Gramm Mehl von einer Weizensorte aus den Umgebungen von Paris gab: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 17,1 Cubikcentimeter = 0,0216 Gr.

Diese Menge Stickstoff entspricht 0,144 rohen Klebers.

100 Gramme von dem nämlichen Mehle gaben beim Waschen 28,72 Gr. feuchten Kleber.

Das im Wasser zerrührte Stärkmehl wurde durch ein Haarsieb geschlagen und noch 0,40 Gr. feuchter Kleber gesammelt, im Ganzen 29,12. Gr.

Die 29,12 Gr. Kleber erforderten ein fünfstündiges Wasserbad, um sie so weit abzutrocknen, dass sie gepulvert werden konnten. Auf diese Weise getrocknet, wog der Kleber 9,90 Gr.

1 Gramm Kleber wurde gepulvert, 48 Stunden lang in den trocknen luftleeren Raum gebracht, wobei sich 0,072 Gr.

Wasser verflüchtigten. Folglich stellten die 29,12 Gr. feuchter Kleber 9,19 Gr. vollkommen trocknen rohen Kleber dar.

Endlich sieht man, dass die mechanische Analyse blos 9,2 Procent rohen Kleber in dem untersuchten Mehle anzeigt, während die Bestimmung des Stickstoffes 14,4 davon angiebt. Es kommt jetzt darauf an, die Ursache dieses Unterschiedes aufzusuchen.

Bei der mechanischen Analyse gieng der lösliche Eiweissstoff verloren; dieser Verlust kann aber höchstens auf 1 sich belaufen. Es schien also Kleber durch das Waschen weggenommen worden zu sein, der sich in der Stärke vorfinden musste. Ich wurde daher veranlasst, den Stickstoff in der Stärke aufzusuchen; und da der Stickstoff, angenommen, dass die Stärke solchen enthalte, sich in sehr geringer Menge darin befinden musste, so traf ich alle zu einer genauen Bestimmung erforderlichen Vorsichtsmaassregeln. So bewirkte ich, nachdem ich die Luft aus der Verbrennungsröhre getrieben hatte, eine reichliche Entwickelung von kohlensaurem Gase; nachher stellte ich den luftleeren Raum wieder her.

1 Gr. Stärke gab: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 4,7 Cubikcentimeter = 0,006 Gr. = 0,040 trocknen Kleber.

Da die 100 Gramme Mehl 85,1 Stärke (an der Luft getrocknet) gaben, so findet man, dass der in dieser Stärke enthaltene trockne Kleber sich beläuft auf 3,40

direct erhaltener trockner Kleber	9,2
	12,60.

Der Unterschied zwischen dieser Zahl und 14,4 als dem aus dem Stickstoff berechneten Gewichte des Klebers, reducirt sich hiernach auf 1,8. Dieser Verlust muss zum Theil dem löslichen Eiweissstoffe zugeschrieben werden. Ich sage zum Theil, weil ich dargethan habe, dass das untersuchte Mehl nur 1 Procent löslichen Eiweissstoff enthält, so dass immer ein Verlust von 0,8 stattfindet, welcher sich nicht erklären lässt. Vielleicht muss man ihn einer stickstoffhaltigen, im Wasser löslichen Substanz zuschreiben, die aber in der Hitze nicht gerinnbar ist.

Aus diesem vergleichenden Versuche geht hervor, dass durch die mechanische Analyse einer Mehlsorte der rohe Kleber nicht genau bestimmt wird und dass ein sehr beträchtlicher

Theil der stickstoffhaltigen Substanzen des Weizens bei der Stärke bleibt.

Diess hat übrigens schon Rodriguez für einen besondern Fall bei einer Reihe von Versuchen erkannt, die er auf Veranlassung Gay-Lussac's mit den Mehlsorten angestellt hat *).

Rodriguez sah, dass, wenn man aus einem Gemenge von Stärke und Weizenmehl einen Teig macht, man während des Waschens einen sehr merklichen Verlust an Kleber erleide.

Eine Mehlsorte, welche 0,27 bis 0,28 feuchten Kleber gab, lieferte nicht mehr als 0,093, wenn man sie mit einer gleichen Menge Kartoffelstärke gemengt hatte, statt 0,13, die man hätte erhalten sollen. In diesem Falle betrug der Verlust an Kleber ungefähr $\frac{1}{4}$. Daher würde in dem besondern Falle, wo es darauf ankam, den Kleber von Weizenmehl, welches durch diesen starken Zusatz von Stärke verfälscht ist, zu bestimmen, die mechanische Analyse ganz unzureichend sein, während die Bestimmung durch den Stickstoff ihre ganze Genauigkeit behaupten würde; denn bei dem angeführten Beispiele zweifelt Niemand, dass das Volumen des gesammelten Stickstoffes des mit Stärke gemischten Mehles genau die Hälfte des Volumens gewesen wäre, welches man von der nämlichen Gewichtsmenge ungemengten Mehles hätte erhalten müssen.

Bei Untersuchung der Weizensorten, deren Resultate ich jetzt geben will, verstehe ich unter Kleber den 0,15 Stickstoff enthaltenden rohen Kleber. Alle diese Weizensorten wurden im *Jardin des Plantes* eingesammelt und mir von Adolph Brogniart zugestellt. Sie wurden, wie ich schon erwähnt habe, auf demselben Boden angebaut. Diess ist ein äusserst glücklicher Umstand, und zwar aus dem Grunde, weil dadurch die Resultate sich wirklich vergleichen lassen, da die Beschaffenheit des Bodens bekanntlich einen entschiedenen Einfluss auf die Menge der in den Getreidearten enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen hat.

Um das Mehl zu bestimmen, zerrieb ich den Weizen in einem Achatmörser und siebte es nachher durch sehr feine Gaze. Die Kleie wurde gewogen und das Gewicht des Mehles ergab sich aus dem Unterschiede. Während des Zerstossens fand kein

*) Erdmann, Journal für techn. u. ökonom. Chem. Bd. 10. 133.

Verlust statt, aber während des Siebens ergab sich immer ein starker Verlust an Mehl.

Die Weizensorten wurden so sehr als möglich von ihrer Spreu abgesondert. Bei gewissen Sorten ist diese Trennung schwierig, die Spreu hängt sehr fest an dem Korn. Dieser Schwierigkeit muss die grosse Menge Kleie, welche bei gewissen Weizensorten gefunden wurde, beigemessen werden. Uebrigens hatte die durch das Zerreiben im Mörser erhaltene Kleie das Aussehen der auf der Mühle erhaltenen.

Der Winterweizen gab die meiste Kleie; er enthält deren 0,385. Der Weizen mit Spitzen und violetten Bälgen gab am wenigsten, nämlich 0,132. Diese Weizensorte ist am mehlreichsten; sie enthält 0,868. Der Winterweizen gab die geringste Menge von Mehl, nämlich 0,615.

Ehe ich zur Aufsuchung des Stickstoffes in den Mehlsorten schritt, trocknete ich sie 9 Stunden lang bei der Temperatur des kochenden Wassers. Das Mehl des Winterweizens verlor am meisten bei dem Trocknen. Dieser Verlust belief sich auf 0,141. Der kleine Dinkel gab das am wenigsten feuchte Mehl, welches blos 0,057 verlor.

Das Mehl des Winterweizens war am reichsten an Stickstoff, indem es 0,050 enthielt. Das Mehl des Weizens vom Cap war am wenigsten reich an Stickstoff, indem es blos 0,031 enthielt.

Ich gehe jetzt zu den Einzelheiten der Versuche über.

Nro. 1. *Triticum spelta rufa mutica. Barelweizen* (gesät im October); Spreu sehr dick, das von der Spreu befreite Korn ist dünn und klein.

1,37 Gr. gaben: Kleie 1,30 Gr., und 1,07 graues, etwas rauhes Mehl.

1,14 Mehl wog nach dem Trocknen 1,04, Wasser 0,10.

Aus 0,50 trocknem Mehle erhielt ich: Stickstoff, bei 0° und 0,76 M., 17,05 Cubikcent. = 0,0209 Gr. *)

Nro. 2. *Kleiner Dinkel.* Körner von mittler Grösse, Mehl sehr weich.

1,20 Gr. gaben: Kleie 0,25; Mehl 0,95.

0,95 Mehl wog trocken 0,895, Wasser 0,057.

*) Das Volumen des Stickstoffs ist immer reducirt auf 0° und 0,76 M.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 16,6 Cubikcentimeter = 0,021 Gr.

Nr. 3. *Triticum monococcon major.* Grosser Dinkel (gesät im Februar); Spreu sehr stark, Korn schön; Mehl sehr rauh.

1,33 Gr. gaben: Kleie 0,358, Mehl 0,972.

1,16 Mehl wog trocken 1,084, Wasser = 0,076.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 14,7 Cubikcentimeter = 0,0188 Gr.

Nr. 4. *Saatweizen von Mecca (blé froment de la Mecque)* (gesät im October); Körner hart, lang; Mehl rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,64, Mehl 1,36.

1,25 Mehl wog trocken 1,12, Wasser = 0,13.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 16,6 Cubikcentimeter = 0,0211 Gr.

Nr. 5. *Saatweizen mit Spitzen und violetten Bälgen (blé froment à barbes et balles violettes)* (gesät im October); Körner klein, braun, trocken, schlecht entwickelt; Mehl rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,26, Mehl 1,74.

1,36 Mehl wog trocken 1,23, Wasser = 0,13.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 15,94 Cubikcentimeter = 0,0202 Gr.

Nr. 6. *Triticum hibernum.* Winterweizen (gesät im November); Spreu dick, Körner von mittler Grösse; Mehl rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,77, Mehl 1,23.

1,13 Mehl wog trocken 0,97, Wasser = 0,16.

Aus 0,40 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 15,8 Cubikcentimeter = 0,020 Gr.

Nr. 7. *Gewöhnlicher Saatweizen. Mouret* (gesät im October); Körner schön, röthlich, sehr trocken; Mehl rauh.

2 Gr. Körner gaben: Kleie 0,47, Mehl 1,53.

1,27 Mehl wog trocken 1,16, Wasser = 0,11.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 16,1 Cubikcentimeter = 0,0204 Gr.

Nr. 8. *Weizen von Revel* (gesät im October); Körner gelb, gut entwickelt; Mehl sehr weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,28, Mehl 1,72.

1,25 Mehl wog trocken 1,12, Wasser = 0,13.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 13,05 Cubikcentimeter = 0,0166 Gr.

Nr. 9. *Rother Weizen aus Aegypten* (gesät im Octbr.); Körner dünn, schlecht gebildet; Mehl gelb und rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,30, Mehl 1,70.

1,28 Mehl wog trocken 1,165, Wasser = 0,115.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 14,8 Cubikcentimeter = 0,0188 Gr.

Nr. 10. *Grosser vierzeiliger Weizen. Fusquet* (gesät im October); Körner hart, gut entwickelt; Mehl rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,30, Mehl 1,70.

1,52 Mehl wog trocken 1,365, Wasser = 0,155.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 14,3 Cubikcentimeter = 0,018 Gr.

Nr. 11. *Rother Weizen von Roussillon* (gesät im October); schön, roth, dem Weizen von Revel ähnlich; Mehl sehr weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,32, Mehl 1,68.

1,48 Mehl wog trocken 1,382, Wasser = 0,12.

Aus 0,40 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 12,8 Cubikcentimeter = 0,162 Gr.

Nr. 12. *Saatweizen, Marcel large* (gesät im October); Körner schön; Mehl weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,43, Mehl 1,57.

1,43 Mehl wog trocken 1,28, Wasser = 0,15.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 13,2 Cubikcentimeter = 0,0168 Gr.

Nr. 13. *Saatweizen von Danzig* (gesät im Octbr.); Körner zart; Mehl sehr weich.

2 Gr. gaben: Kleie 5,48, Mehl 1,52.

1,36 Mehl wog trocken 1,25, Wasser = 0,11.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 15,5 Cubikcentimeter = 0,0196 Gr.

Nr. 14. *Weizen aus dem Norden* (gesät im October); Körner sehr dick, ziemlich hart; Mehl rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,41, Mehl 1,59.

1,50 Mehl wog trocken 1,40, Wasser = 0,0191.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 15,1 Cubikcentimeter = 0,0191 Gr.

Nr. 15. *Saatweizen*, fein, roth, *von Foix* (gesät im October); zart, gut entwickelt; Mehl sehr weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,37, Mehl 1,63.

1,51 Mehl wog trocken 1,37, Wasser = 0,14.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 15,6 Cubikcenneter = 0,0198 Gr.

Nr. 16. *Saatweizen von Smyrna* (gesät im October); hön, sehr weiss, hart; Mehl etwas rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,38, Mehl 1,62.

1,50 Mehl wog trocken 1,37, Wasser = 0,142.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 13,7 Cubikcenneter = 0,0174 Gr.

Nr. 17. *Weizen von Philadelphia* (gesät im März); klein, ünn, wie nicht zur Reife gekommener; Mehl ziemlich weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,28, Mehl 1,70.

1,47 Mehl wog trocken 1,33, Wasser = 0,14.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 18,4 Cubikcenmeter = 0,0233 Gr.

Nr. 18. *Triticum bengalense von Naypour* (gesät im lärz); Körner sehr schön, hart, weiss; Mehl ziemlich weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,43, Mehl 1,57.

1,49 Mehl wog trocken 1,363, Wasser = 0,127.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 12,8 Cubikcenmeter = 0,0162.

Nr. 19. *Weizen von Tagan rock* (gesät im März); mit reissen Grannen; Mehl sehr weiss, sehr weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,47, Mehl 1,53.

1,42 Mehl wog trocken 1,28, Wasser = 0,14.

Aus 0,40 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 13,2 Cubikcenimeter = 0,017.

Nr. 20. *Gehörnter Weizen aus Afrika;* Körner klein, ziemich hart; Mehl sehr rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,49, Mehl 1,51.

1,45 Mehl wog trocken 1,324, Wasser = 0,136.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 18,4 Cubikcenmeter = 0,0233 Gr.

Nr. 21. *Weizen vom Cap*, verschiedene Varietäten; Körer gelb, sehr entwickelt; Mehl sehr weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,38, Mehl 1,62.

1,45 Mehl wog trocken 1,35, Wasser = 0,10.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 12,3 Cubikcentimeter = 0,0156 Gr.

Nr. 22. *Weizen aus Russland* (gesät im März); höckerig, hart, schlecht gebildet; Mehl ziemlich weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,36, Mehl 1,64.

1,56 Mehl wog trocken 1,46, Wasser = 0,10.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 14,8 Cubikcentimeter = 0,0188 Gr.

Nr. 23. *Vierzeiliger Weizen aus Sicilien* (gesät im Frühjahr); klein, roth, schlecht gebildet; Mehl rauh.

2 Gr. gaben: Kleie 0,39, Mehl 1,61.

1,54 Mehl wog trocken 1,394, Wasser = 0,146.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 16,3 Cubikcentimeter = 0,0214 Gr.

Nr. 24. *Riesenweizen von St. Helena;* sehr gross, hart; Mehl rauh.

1,42 Gr. Mehl wog trocken 1,302, Wasser = 0,118.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 14,3 Cubikcentimeter = 0,0182 Gr.

Nr. 25. *Weizen von Subernac und den Pyrenäen;* hart, wohl gebildet; Mehl ziemlich weich.

2 Gr. gaben: Kleie 0,41, Mehl 1,59.

1,46 Mehl wog trocken 1,31, Wasser 0,15.

Aus 0,50 Mehl wurde erhalten: Stickstoff 13,2 Cubikcentimeter = 0,0167 Gr.

Ich habe die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate in eine Tabelle gebracht. Bei Betrachtung dieser Tabelle ergiebt sich, dass bei den untersuchten Mehlsorten der rohe Kleber zwischen 0,333 und 0,208 schwankt. Diess ist ein sehr bedeutender Gehalt von Kleber, welcher ohne Zweifel daher entsteht, dass der Anbau auf einem sehr gut zubereiteten Boden stattfand. Bei einem gewöhnlichen Anbaue würden die nämlichen Weizengattungen gewiss Mehl geben, das weit weniger Kleber enthielte. Zum Beispiel der Weizen mit violetten Bälgen (Nr. 5.), dessen Mehl 0,267 Kleber enthält, giebt, obwohl er auf einem guten Weizenboden im Elsass angebaut wird, ein Mehl, das nicht mehr als 0,173 davon enthält.

Teissier hat im Allgemeinen angenommen, dass die Beschaffenheit des Bodens und sein Ueberfluss an Dünger unmit-

telbaren Einfluss auf die Menge vegetabilisch-animalischer Substanz habe, welche in die Getreidearten eingeht. Seitdem haben Hermbstädt's Versuche diesen Grundsatz bestätigt.

Hermbstädt liess auf gleichen Bodenflächen gleiche Gewichte verschiedener Düngerarten ausbreiten, nachher die nämlichen Mengen von Weizen aussäen. Er untersuchte darauf den Gehalt an Kleber und an Stärke in dem Producte jeder Ernte.

100 Theile Körner gaben nach der mechanischen Analyse:

	Kleber.	Stärke.
in dem mit Menschenurin (trocknem) gedüngten Boden	35,1	39,3
durch getrocknetes Rindsblut	34,2	41,3
durch getrocknete menschliche Excremente	33,1	41,4
durch Schafmist	22,9	42,8
durch Taubenmist	12,2	63,2
durch Kuhmist	12,0	62,3
durch vegetabilischen Humus	9,6	65,9
in demselben Boden, nicht gedüngt	9,2	66,7.

Nimmt man das von dem Taubenmiste gegebene Resultat aus, so bemerkt man leicht, dass die am meisten stickstoffhaltigen Düngersorten Körner gegeben haben, welche den meisten Kleber enthielten.

Alle als Dünger angewandte Substanzen sind stickstoffhaltig, selbst der vegetabilische Humus enthält Stickstoff. Man nimmt selbst im Allgemeinen an, dass die kräftigsten Düngerarten die sind, welche den meisten Stickstoff enthalten. Jedoch will ich noch hinzufügen, dass ausser dem Stickstoffe, den er immer enthalten muss, eine organische Substanz, soll sie als ein kräftiger Dünger wirken, sich zersetzen und leicht faulen muss. Geht die Zersetzung langsam vor sich, so ist die Wirkung nicht sehr stark, sie wird aber von langer Dauer sein. Die Knochen, das Horn, die Abfälle vom Leder sind Dünger, welche sich auf diese Weise verhalten. Geht im Gegentheil die Zersetzung schnell vor sich, so ist die Wirkung der organischen Substanz auf die Vegetation kräftiger. Diese Wirkung nimmt aber schnell ab, wie es z. B. beim Urin der Fall ist.

Bei Betrachtung der nächsten Producte der Fäulniss der stickstoffhaltigen organischen Substanzen, welche zur Bildung

des Düngers bestimmt sind, sieht man die Ammoniaksalze darin vorherrschen. Polydor Boullay hat schon das ulminsaure Ammoniak als ein constantes Element des Düngers bezeichnet. Uebrigens ist es nicht den angenommenen Vorstellungen entgegen, anzunehmen, dass die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden organischen Säuren bei ihrer Verbindung mit dem Ammoniak der Ursprung der Nahrungssäfte werden könnten, welche durch die Wurzeln aus dem Boden gezogen werden. Uebrigens giebt es beim Ackerbau Thatsachen, welche beweisen, dass die Ammoniaksalze in gewissen Fällen als kräftige Düngerarten betrachtet werden können.

In Flandern wird bekanntlich der gefaulte Urin als Dünger mit dem besten Erfolge angewendet. Bei der Fäulniss des Urins bilden sich reichlich und so zu sagen ausschliesslich Ammoniaksalze; denn unter dem Einflusse der Wärme und der Feuchtigkeit wandelt sich der Harnstoff, welcher die im Urin vorherrschende stickstoffhaltige Substanz ist, in kohlensaures Ammoniak um.

An der Küste von Peru wird der Boden, welcher an sich äusserst unfruchtbar ist, vermittelst eines Düngers fruchtbar gemacht, welcher *Guano* genannt wird und den man auf mehreren kleinen Inseln der Südsee gewinnt. Auf einem blos aus weissem Sande und Thon bestehenden Boden braucht nur eine geringe Menge Guano angewendet zu werden, um die reichsten Mais-Ernten zu erhalten. Der so zubereitete Boden enthält keine andere organische Substanz als den Guano, und dieser Dünger, welcher einem unfruchtbaren Boden eine so erstaunliche Fruchtbarkeit giebt, besteht aus:

harnsaurem Ammoniak,
oxalsaurem Ammoniak,
phosphorsaurem Ammoniak,
kohlensaurem Ammoniak
und einigen Erdsalzen.

Eine aus dem anerkannten Einflusse der Düngerarten auf die Menge der stickstoffhaltigen Substanz in den Vegetabilien hervorgehende Folge ist ihr nährendes Vermögen, das, wie man ziemlich allgemein annimmt, von dieser thierischen Substanz abhängt und bei derselben Pflanze verschieden sein muss,

je nachdem sie in diesem oder jenem Boden angebaut wird. In diesem Einflusse des Bodens muss man die Ursache der Verschiedenheiten suchen, welche man in den Zahlen bemerkt, die den relativen Werth des nährenden Vermögens der vegetabilischen Nahrungssubstanzen ausdrücken. Uebrigens werde ich Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand im Verfolge meiner Untersuchungen über die Aequivalente der Futterarten zurückzukommen.

Hinsichtlich des Weizens sehen wir, dass dieser Einfluss der Düngerarten so gross ist, dass er Abweichungen in der Menge des Klebers im Mehle in einem Verhältnisse veranlassen kann, welches fast 1 zu 4 beträgt. Da nun aber der Anwesenheit dieses Stoffes das Mehl der Getreidearten zum wenigsten grossentheils sein nährendes Vermögen verdankt, so begreift man, wie wichtig es sei, dasselbe genau zu bestimmen.

Der Gehalt einer Mehlsorte an trocknem Kleber, in Tausendeln ausgedrückt, giebt den Werth derselben.

Der Gehalt des Mehles von Weizen mit violetten Grannen, welcher im Elsass angebaut wurde, wäre 0,173.

Der des Mehles von dem nämlichen Weizen, welcher in dem *Jardin des Plantes* angebaut wurde 0,267.

Endlich der Gehalt des Mehles von Winterweizen wurde dargestellt durch 0,332.

XV.

Ueber das flüchtige Oel der Pfeffermünze und einen neuen, daraus entstehenden Kohlenwasserstoff.

Von

Ph. Walter, aus Krakau.

(*Compt. rend. T. VI. p. 472.*)

Man erhält von Zeit zu Zeit im Handel ein krystallisirtes flüchtiges Oel der Pfeffermünze. Ich befreite es von der anhängenden Feuchtigkeit, indem ich es zwischen doppeltem Josephpapier auspresste und dann über Chlorcalciumstücken destillirte. Es schmilzt dann bei 34° C. und kocht bei 213,5°.

Ich gebe hier das Resultat einer einzigen Analyse; die übrige stimmen mit dieser und denen des Herrn Dumas überein.

0,3415 Substanz
0,948 Kohlensäure
0,387 Wasser.

In hundert Theilen geben diese Zahlen:

77,10 Kohle
12,58 Wasserstoff
10,32 Sauerstoff
100,00.

Nach der Formel C_{20} H_{40} O_2 berechnet, erhält man:

$$
\begin{array}{lrr}
C_{20} = & 1530,40 = & 77,27 \\
H_{40} = & 250,00 = & 12,62 \\
O_2 = & 200,00 = & 10,11 \\
\hline
 & 1980,40 & 100,00.
\end{array}
$$

Die Dichtigkeit des Dampfes wurde durch den Versu zu 5,62 gefunden; die Formel giebt 5,455. Die Substa bräunt sich dabei ein wenig, jedoch nicht in dem Maasse, da dadurch der geringste Zweifel über die Genauigkeit des R sultats entstehen könnte.

Mit Herrn Dumas vermuthete ich, dass das feste Pfe fermünzöl sich dem Campher anschliessen würde, und ich such ein Menthēn auf, analog dem von den Herren Dumas u Peligot erhaltenen Campher. Ich erhielt es, indem ich dem schmelzenden festen Oele kleine Quantitäten wasserfrei Phosphorsäure zusetzte, so lange noch eine Temperaturerhöhu stattfand; das Destillat wurde noch einmal über wasserfrei Phosphorsäure abdestillirt und lieferte so eine durchsichti Flüssigkeit, welche bei 163° kocht und welche ich Menth nenne. Mehrere Analysen gaben mir dasselbe Resultat; hi folgt eine derselben:

0,312 Substanz
0,987 Kohlensäure
0,361 Wasser.

Auf hundert Theile berechnet, giebt diess:

87,53 Kohle
12,85 Wasserstoff.

Damit stimmt die Formel C_{20} H_{36} überein. Diese gieb

$$
\begin{array}{lrr}
C_{20} & 1530,40 = & 87,18 \\
H_{36} & 225,00 = & 12,82 \\
\hline
 & 1755,40 & 100,00.
\end{array}
$$

Die Dichtigkeit des Menthēndampfes gab in zwei Versuchen das eine Mal 4,93 und das andere Mal 4,94. Die Formel giebt 4,835; aber auch hier bräunte sich die Masse ein wenig, woraus sich der Ueberschuss des Versuchs gegen die Rechnung erklären lässt.

XVI.

Ueber das Verhalten einiger Metalle zu alkalischen Flüssigkeiten.

Von

A. Vogel, in München.

Vor einigen Jahren machte Payen den Vorschlag, durch Anwendung schwacher alkalischer Auflösungen das Eisen und den Stahl gegen das Rosten zu schützen. Wasser, welches eine Quantität Kali von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{300}$ aufgelöst enthält, hatte er hierzu am geeignetsten gefunden; doch hatte er zugleich bemerkt, dass kohlensaures Natron, Borax und Kalkwasser (letzteres selbst in einer Verdünnung mit 3mal seines Volumens Wasser) sich ganz wie das Kali zum Eisen verhalten.*) Unmittelbar darauf, als Payen seine Versuche bekannt gemacht hatte, wiederholte ich dieselben, fand sie vollkommen bestätigt und theilte die Resultate meiner Beobachtungen in einem Vortrage der Königl. Akademie der Wissenschaften mit.

Da durch eine Kali-Auflösung, wenn man sie mit Wasser vermengt, die im letzteren enthaltene Luft entwickelt wird und da sich das Kali auch mit der etwa im Wasser enthaltenen Kohlensäure verbindet, so war Payen Anfangs der Meinung, dass die Conservation des Metallglanzes dieser von Luft befreiten Flüssigkeit ausschliesslich zuzuschreiben sei; später jedoch legte er auf diese Behauptung, nach der Ansicht Thénard's, weniger Werth, sondern sprach sich vielmehr dafür aus, dass dieser Schutz gegen Rosten als eine den Alkalien speciell angehörende Eigenschaft zu betrachten sei.

Dass das Kali, welches man in Wasser auflöst, die Luft daraus entferne und dass die gemengte Flüssigkeit eine Ver-

*) Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemie, B. 16. 24.

dichtung erleide, davon habe ich mich durch folgenden Versuch überzeugt.

Es wurden 100 Volumina einer concentrirten Kali-Auflösung (das Kali in seinem Gewichte Wasser gelöst) mit 100 Volumina destillirtem Wasser in einer graduirten Röhre vermengt, wobei sich unter schwacher Erwärmung viele kleine Luftbläschen entwickelten: nach 24 Stunden war die Verdichtung der gemengten Flüssigkeit von der Art, dass statt 200 Volumina der gemengten Flüssigkeit nur 197,8 Volumina blieben.

Als gleiche Volumina Kali-Auflösung und durch anhaltendes Kochen von Luft befreites und wieder abgekühltes Wasser mit einander vermengt wurden, entwickelten sich zwar keine Luftbläschen, nach 24 Stunden aber verhielt sich die Verdichtung der gemengten Flüssigkeit sehr annähernd eben so wie im ersten Falle.

Da aber schon weniger als $\frac{1}{1000}$ Kali hinreichend ist, um dem Wasser die den Stahl conservirende Eigenschaft mitzutheilen, so fand sich Payen bewogen, die Vermuthung, dass die Entfernung der Luft diese Wirkung hervorbringe, zum Theil aufzugeben und statt derselben diesen Widerstand gegen das Rosten von der Alkalinität selbst abhängig zu machen.

Wenn nun nach dieser letztern von Payen aufgestellten Ansicht der Schutz gegen Oxydation der Metalle wirklich als eine den Alkalien eigenthümliche allgemeine Eigenschaft zu betrachten wäre, so müssten der Consequenz gemäss alle leicht oxydirbaren Metalle in den alkalischen Flüssigkeiten nicht oxydiren, sondern ihren ursprünglichen Glanz beibehalten. Um zu sehen, ob und wie weit sich diese Folgerung durch die Wirklichkeit bestätige, stellte ich über diesen Gegenstand einige Versuche an.

Diese bewiesen mir nun allerdings, dass einige Metalle in alkalischen Flüssigkeiten fast eben so gut wie Eisen und Stahl eine geraume Zeit ihren metallischen Glanz behalten. In diesem Falle befinden sich namentlich Antimon und Nikkel, welche sich mehrere Monate in einer Auflösung von 1 Theil kaustischen Kali, in 300 Theilen Wasser aufgelöst, befunden hatten. In der alkalischen Flüssigkeit, in welcher das

Nickel gelegen, war kein Nickel enthalten und vom Antimon befand sich nur eine Spur in der Flüssigkeit aufgelöst.

Hingegen verlieren andere Metalle in der alkalischen Flüssigkeit mehr oder weniger ihren Glanz und nehmen verschieden gefärbte Nüancen an.

Ein Stück Wismuth z. B. wurde in der alkalischen Auflösung schon nach einigen Wochen messinggelb, und nach einigen Monaten war es zum Theil braun und purpurfarbig geworden, ohne von seinem metallischen Glanze bedeutend verloren zu haben. In der alkalischen Auflösung war indessen keine Spur von Wismuth enthalten.

Das Cadmium war schwarzgrau geworden, und in der alkalischen Flüssigkeit befand sich eine Spur von Cadmium aufgelöst. Nach dem Austrocknen wurde das schwarz gewordene Cadmium an der Luft gelb. Das Zinn hatte von seinem Glanze nur wenig verloren, und die alkalische Flüssigkeit, nachdem sie mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt war, gab mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, woraus sich ergiebt, dass in der Flüssigkeit nur Zinnoxyd, aber kein Zinnoxydul enthalten war.

Das Blei bedeckte sich mit einer weissen Kruste von kohlensaurem Blei; aber in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit war kein Bleioxyd enthalten.

Das Zink verlor auch allmählig seinen Glanz, wurde grau und es bildeten sich kleine weisse glänzende Blättchen, welche sich wie kohlensaures Zink verhielten; die filtrirte Flüssigkeit jedoch war von Zink ganz frei.

Einwirkung der verdünnten alkalischen Laugen auf Kupfer.

Eine auffallende Ausnahme von den übrigen Metallen macht das Kupfer in seinem Verhalten zur alkalischen Auflösung; dieses Metall wird davon gegen Rosten keineswegs geschützt, sondern viel schneller angegriffen als jedes der andern Metalle. Seinen vollkommenen Glanz behält das Kupfer indessen Monate lang in gewöhnlichem Kalkwasser, und selbst dann noch, wenn dieses mit 2mal seinem Volumen Wasser verdünnt ist; eben so erleidet es nur eine unbedeutende Veränderung in einer sehr verdünnten Auflösung von reinem basischen kohlensauren Kali.

In einer Kali-Auflösung verhält sich aber das Kupfer ganz anders. Wird nämlich 1 Theil kaustisches Kali in 300 Theilen Wasser aufgelöst und wird in die Flüssigkeit eine polirte Kupferstange gebracht, so nimmt sie nach Verlauf von einigen Tagen eine schwarzbraune Farbe an und der metallische Glanz derselben ist gänzlich verschwunden.

Die schwarze Schicht löst sich in verdünnter Schwefelsäure so wie in Chlorwasserstoffsäure ruhig auf und scheint nur schwarzes Kupferoxyd zu sein.

Wird die Auflösung des kaustischen Kali's lange in einem Kolben gekocht, nach dem Abkühlen eine Kupferstange in dieselbe gebracht und damit in einem verschlossenen Kolben aufbewahrt, so geht das Schwarzwerden des Kupfers zwar auch von Statten, aber etwas langsamer als in dem Falle, wo der Zutritt der Luft nicht ausgeschlossen ist.

Dass die Oxydation des Kupfers durch den Zutritt der Luft vorzüglich beschleunigt wird, ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

Eine horizontal liegende Kupferstange wurde an dem einen Ende mit der alkalischen Auflösung und am andern Ende mit einigen Tropfen Wasser benetzt; die Stellen wurden durch Ersatz der alkalischen Flüssigkeit und des Wassers etwa 8 Tage im feuchten Zustande erhalten. Die mit Kali-Auflösung benetzte Seite bekam nach einigen Tagen schwarze Flecken und bedeckte sich am Rande mit einer lasurblauen Schicht, während das mit Wasser feucht gehaltene Ende der Kupferstange diese Veränderung in einem viel geringeren Grade erlitten hatte. Nachdem die auf jene Weise behandelten Kupferstangen mit Wasser behutsam abgespült und getrocknet waren, fand sich, dass die vermittelst der alkalischen Auflösung entstandene schwarze Schicht in Kupferoxyd und die blaue in kohlensaurem Kupferoxydhydrat bestand.

In der durch Kali schwarz gewordenen und gut gewaschenen Kupferstange konnte ich die Gegenwart von Kali nicht wahrnehmen.

Eine Kupferstange wurde senkrecht in ein Cylinderglas gestellt, so dass das untere Ende des Metalles in eine Kali-Auflösung tauchte, und der hervorragende, der Einwirkung der Luft ausgesetzte, Theil des Kupfers wurde täglich zu wieder-

olten Malen mit der Kali-Auflösung benetzt. Das mit der uft in Berührung stehende, vermittelst Kali-Lauge oft be-tzte Kupfer oxydirte sich viel schneller als dasjenige Ende, elches in die alkalische Flüssigkeit getaucht war; einige Zeit äter überzog sich das durch die Flüssigkeit bedeckte Kupfer enfalls mit einer gleichförmigen Schicht schwarzen Oxyds.

Eine mit Kali-Lauge benetzte Kupferstange wurde in eine aduirte Glocke mit Luft über Quecksilber gestellt, und über m Quecksilber befand sich noch eine Schicht von Kali-Lauge, i welche das untere Ende des Kupfers tauchte. Nach eini-n Tagen war das mit Kali-Lauge und mit der Luft in rührung stehende Kupfer schwarz geworden, wobei das Vo-men der Luft sich vermindert hatte und das Quecksilber in e Höhe gestiegen war.

Auch das Messing wird in einer alkalischen Auflösung ch einiger Zeit schwarz; das Argentan hingegen verändert h darin nicht, sondern behält seinen silberweissen metalli-hen Glanz vollkommen bei. Wenn also das Kupfer im Mes-g durch das in dieser Legirung sich befindende Zink ge-n Oxydation nicht gesichert wird, so ist es andererseits auf-lend, dass das Kupfer im Argentan durch das Nickel gegen st geschützt werden kann.

Alle bisher bezeichneten Versuche auf das Kupfer so e auf die übrigen Metalle wurden angestellt mit einer Flüs-gkeit, welche auf 300 Theile Wasser nur einen Theil Kali oder tron enthielt. Wird nun aber das Verhältniss des Kali's zum asser vermehrt, so geht auch die Oxydation des Kupfers hneller von Statten, und vermittelst einer Auflösung von 1 heil Kali oder Natron in 2 bis 3 Theilen Wasser wird das upfer, wenn man es mit derselben benetzt, schon in einigen unden braunschwarz. Durch das blose Benetzen unter Zu-itt der Luft wird die Oberfläche indessen ungleich oxydirt, d um eine gleichförmige Farbe herzustellen, muss das Kup-r in der concentrirten Auflösung liegen bleiben, worauf es nn eine mehr gleichförmige braunschwarze Farbe annimmt.

Auf die angegebene Weise habe ich einige Stücke Kupfer hwarz broncirt oder patinirt, und es ist wahrscheinlich, dass n so patinirtes Kupfer zu verschiedenen Gegenständen ver-endet werden kann. Nur in diesem Falle, wo man sich des

Kali's oder Natrons als concentrirte Lauge bedient, und wenn das Kupfer mit der Lauge und der Luft zu gleicher Zeit in Berührung war, befand sich eine geringe Menge Kupferoxyd in den alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst.

Noch sei es mir vergönnt, einige Worte über die Art und Weise hinzuzufügen, wie die Oxydation des Kupfers durch Alkalien befördert werden kann.

Dass die verdünnte Schwefelsäure unter Mitwirkung der Luft die Oxydation des Kupfers schnell zu fördern im Stande ist, lehrt uns die tägliche Erfahrung; aber hierbei spielt die Schwefelsäure eine mehr active Rolle, indem sie sich mit dem durch den Sauerstoff der Luft entstandenen Kupferoxyd zu einem Salze verbindet.

Unter diese Kategorie kann die simultane Einwirkung des Kali's und der Luft auf Kupfer nicht wohl gebracht werden, denn das Kali erleidet dabei, als verdünnte Auflösung angewendet, keine Veränderung, verbindet sich auch nicht mit dem hierbei gebildeten Kupferoxyde, sondern dient nur dazu, die Oxydation des Kupfers an der Luft zu beschleunigen.

Da sich das Kali also hier scheinbar passiv verhält, aber doch die zum Theil ruhende Affinität zwischen Kupfer und Sauerstoff der Luft zu wecken und rege zu machen strebt, so könnte die Erscheinung als eine den Alkalien angehörende katalytische betrachtet werden, derjenigen ähnlich, welche der Platinschwamm zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas hervorruft und wovon wir schon mehrere Beispiele in der Chemie aufzuweisen haben, in welchen der Einfluss entweder als rein katalytisch oder als gemengt katalytisch, nämlich mit Affinität begleitet, wahrgenommen wird.

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich:

1) dass Eisen und Stahl in einer schwachen Auflösung von kaustischem Kali oder Natron ihren metallischen Glanz auf unbeschränkte Zeit beibehalten;

2) dass die Stahlstangen auch mit einander in Berührung sein können, ohne dass dabei die Gefahr des Rostens zu befürchten ist;

3) dass die Abwesenheit der Luft in einer alkalischen Flüssigkeit nicht die ausschliessliche Ursache sein kann, warum Stahl oder Eisen sich in jenen Auflösungen mit ihrem Glanze conserviren;

4) dass Antimon und Nickel ihren metallischen Glanz gleich dem Stahl in den alkalischen Flüssigkeiten nicht verlieren, obgleich sich in der Auflösung eine Spur von Antimon, aber kein Nickel, befindet;

5) dass das Wismuth in der alkalischen Flüssigkeit erst messinggelb und dann purpurfarbig wird, ohne dass sich dabei Wismuthoxyd in der Flüssigkeit auflöst;

6) dass Zink und Cadmium in der alkalischen Flüssigkeit ihren Glanz verlieren, wobei das Zink grau, das Cadmium aber schwarz wird;

7) dass Blei und Zinn von der alkalischen Flüssigkeit angegriffen werden und dass sich im ersten Falle kohlensaures Blei bildet, im letzteren nur Zinnoxyd, aber kein Zinnoxydul sich in der Flüssigkeit aufgelöst befindet;

8) dass Kupfer schneller von der schwachen alkalischen Flüssigkeit angegriffen wird als jedes andere Metall und dass dessen Oxydation in einer concentrirten Kali-Auflösung noch mehr beschleunigt wird, wiewohl es in Kalkwasser und in basischem kohlensauren Kali seinen Glanz nicht verliert;

9) dass von Legirungen das Messing in der alkalischen Flüssigkeit schwarz wird, da hingegen Argentan keine Veränderung in derselben erleidet;

10) dass Kali und Natron in ihren verdünnten Auflösungen bei der Oxydation des Kupfers einen katalytischen Einfluss auszuüben scheinen, und

11) endlich, dass, so wie Eisen oder Stahl durch die kaustischen Alkalien gegen Rost geschützt, das Kupfer durch dieselben broncirt oder patinirt werden kann.

XVII.

Ueber das Effloresciren der Salze.

(Phil. Mag. Jan. 1838.)

Hugh Watson bemerkt in einer vor der *Philos. Society* zu Manchester gelesenen Abhandlung Folgendes über diesen Gegenstand.

Ich nahm bisher an, dass die Salze, welche als efflorescirend beschrieben werden, solche seien, die Wasser abgeben, sobald sie einer Atmosphäre ausgesetzt werden, die nicht mit Dampf gesättigt, sondern fähig ist, Wasser zum Verdampfen zu bringen. Es scheint als sei diess die allgemeine Annahme. Einige Versuche haben mir aber bewiesen, dass diese Ansicht nicht richtig ist und dass krystallisirtes schwefelsaures und kohlensaures Natron, welche als sehr leicht efflorescirende Salze bekannt sind, beliebig lange Zeit der Atmosphäre ausgesetzt werden können, ohne im Geringsten zu effloresciren oder Wasser zu verlieren, wenn auch die Atmosphäre trocken und fähig ist, Wasser zu verdampfen, so lange nur ihre verdampfende Kraft nicht einen gewissen Punct überschreitet, welcher für jedes Salz verschieden ist.

Um zu finden, wie viel Wasser das reine wasserfreie kohlensaure Natron zu absorbiren vermag, setzte ich den 20. October 1835 47,4 Grm. = 1 At. (das Natronatom zu 28, das der Kohlensäure zu 19,4 angenommen), welches durch Glühen von doppeltkohlensaurem Natron bereitet war, auf einem Uhrglase von bekanntem Gewichte und in einem ungeheizten Zimmer der Atmosphäre aus. Die Gewichtszunahme war folgende:

		Zunahme.				Zunahme.	
Octbr.	21	3,3	Grm.	Octbr.	27	18,6	Grm.
„	22	6,1	„	„	28	21,1	„
„	23	9,1	„	„	29	23,6	„
„	24	11,8	„	„	30	26,6	„
„	25	13,8	„	„	31	28,6	„
„	26	16,1	„				

Da das Salz zu einer harten Masse zusammengebacken war, so wurde es zertheilt, um schneller Feuchtigkeit aufnehmen zu können.

		Zunahme.				Zunahme.	
Novbr.	1.	31,6	Grm.	Novbr.	3	38,6	Grm.
„	2	34,1	„	„	4	40,8	„

Das Salz wurde zerrieben und zur Beschleunigung des Processes auf einem Teller ausgebreitet.

		Zunahme.				Zunahme.	
Novbr.	6	56,1	Grm.	Novbr.	16	78,6	Grm.
„	11	77,6	„				
„	14	78,6	„	„	21	78,6	„

Am 4. December zeigte es noch das nämliche Gewicht wie am 21. November. Es konnte also kein Wasser weiter absorbiren.

Die absorbirten 78,6 Grm. Wasser sind aber nur 1,4 weniger als die Menge, welche 10 Atomen entspricht*), und es kann leicht ein so grosser Verlust bei den öftern Wägungen stattgefunden haben. Diess angenommen, schliesst der Verfasser, dass das wasserfreie kohlensaure Natron Wasser aufnimmt, bis es dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das krystallisirte Salz, vorausgesetzt, dass man es einer Atmosphäre aussetzt wie die, welche er anwandte, deren Temperatur zwischen 53° — 43° F. (9,3° — 4,8° C.) betrug und deren Dampfpunct (Thaupunct) nicht mehr als 7° und nicht weniger als 5° unter der Temperatur lag. Der Thaupunct wurde mit Hülfe eines nach Leslie's Princip construirten Hygrometers bestimmt.

Am 20. October wurden 100 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron in demselben Raume wie das obige Salz an die Luft gebracht. Schon nach einem Tage hatten sie 2¼ Grm. verloren, aber dieser Verlust nahm bis zum 4. December nicht zu. Der Verfasser glaubt daher, dass der Gewichtsverlust blos von mechanisch anhängendem und nicht von chemisch gebundenem Wasser hergerührt habe. In einem Raume, worin ein mässiges Feuer regelmässig unterhalten wurde, setzte Hr. Watson 20 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron und eben so viel krystallisirtes kohlensaures Natron und wasserfreies schwefelsaures Natron der Atmosphäre aus, ersteres vom 30. October bis 4. December, die beiden letzteren vom 31. October bis 4. December. Die Krystalle des schwefelsauren Natrons begannen in einem Tage zu efflorèsciren; den 9. December hatten sie 9¾ Grm. verloren, und Hr. Watson glaubt,

*) Blos 0,4 weniger als 10 At. nach den gewöhnlich angenommenen Atomgewichten. D. H.

dass sie bei längerer Aussetzung wasserfrei würden geword sein. Das wasserfreie schwefelsaure Natron nahm nicht an G wicht zu. Die Krystalle des kohlensauren Natrons hatten 1. November noch nichts verloren und waren nicht im gerin sten efflorescirt. Den 5ten fanden sie sich äusserlich etwas florescirt, was eine Folge des niedrigen Thaupunctes am (11° unter der Temperatur) und am 4. (10° unter der Te peratur) zu sein schien. Am 11. waren die Krystalle ni mehr efflorescirt als am 5. Am 10. war die Effloresce merklicher. Die Ursache schien zu sein, dass zwischen d 11. November und 4. December der Thaupunct verschieden male 10 — 11° unter der Temperatur gewesen war.

Aus diesen und ähnlichen Versuchen schliesst Hr. Wa son, dass die Krystalle des kohlensauren Natrons bei 58° (14,4° C.) zu efflorescireu beginnen, wenn der Thaupunct d Hygrometers bei 48 (7,1° C.) liegt, und dass das krystallisi schwefelsaure Natron bei 58° zu efflorescireu anfängt, wenn d Thaupunct bei 49° liegt, und dass daher das kohlensaure N tron der Luft bei 58° ausgesetzt werden könne, sobald d Thaupunct nicht tiefer als bei 49° liegt, das schwefelsau Natron aber, wenn er nicht tiefer als 50° ist, ohne Krysta wasser zu verlieren. Da nun die Atmosphäre in diesem Z stande der Trockenheit fähig ist, ungebundenes Wasser zu ve dampfen, so haben wir hierdurch ein vortreffliches Mittel, u die fraglichen Salze frei von allem anhängenden Wasser, ab mit ihrem ganzen Gehalte an Krystallwasser, zu verschaff Da das krystallisirte schwefelsaure Natron erst bei 58° zu e floresciren beginnt, wenn der Thaupunct 49° ist, so glau Hr. Watson, dass, wenn der Thaupunct bei 50° ist, die F bigkeit des Raumes, Dampf aufzunehmen, gerade gleich der Affinität des Salzes zum Krystallwasser. Das gewöhnlic phosphorsaure Natron scheint sich eben so wie das kohlensau bei dem Efflorescireu zu verhalten.

XVIII.

Auffindung von Kochsalz in Chlorkalium.

Hr. Watson bemerkt in der Abhandlung, welcher d Vorstehende entnommen ist, dass es bisweilen wünschenswe

sei, zu wissen, ob und in welchem Grade Chlorkalium (das zur Alaunfabrication im Grossen gebraucht wird) mit Kochsalz verunreinigt sei.

Die gewöhnlichen Mittel hierzu sind umständlich. Wenn man aber eine Lösung des Salzes mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt, bis alles Chlorid in schwefelsaures Salz verwandelt ist, die Mischung zur Trockne abdampft und bis zur Vertreibung alles Ammoniaksalzes glüht, so stellt der Rückstand das wasserfreie schwefelsaure Salz des Alkali's oder der beiden Alkalien der Probe dar. Bringt man dieses neben einer Schale mit Wasser in den luftleeren Raum, so kann man bald finden, ob es reines schwefelsaures Kali, oder mit schwefelsaurem Natron gemengt ist. Ist es ersteres, so nimmt es, wie lange man auch den Versuch fortsetzt, nicht merklich an Gewicht zu. Ist es aber mit schwefelsaurem Natron gemengt, so nimmt es so lange an Gewicht zu, bis es so viel Wasser aufgenommen hat als im krystallisirten schwefelsauren Natron enthalten ist.

XIX.

Ueber die Wirkung des Eisenoxydulhydrates auf das Kupferoxydhydrat.

Von

A. Levol.

(Ann. de Chim. et de Phys., T. LXV., Juli 1837.)

Wenn man ein Gemenge von Eisenoxydul- und Kupferoxydsalzen durch Alkalien fällt, so bemerkt man eine merkwürdige Reaction, welche beim ersten Anblicke mit ähnlichen Erscheinungen im Widerspruche zu sein scheint, an die ich kürzlich erinnern werde.

Bekanntlich werden die Eisenoxydsalze durch Kupferchlorür zu Eisenoxydulsalzen reducirt, während das schwefelsaure Eisenoxydul nichts Aehnliches mit den Kupfersalzen, wenigstens mit dem schwefelsauren, erzeugt; denn es ist selbst mit diesem Salze isomorph. Es würde daher nach dieser Thatsache scheinen, als müsste man vermöge der Analogie dem Kupferoxydul eine grössere Verwandtschaft zu dem Sauerstoffe beilegen als

dem Eisenoxydul. Die neuen Thatsachen aber, die ich sogleich anführen will, beweisen, dass diese Folgerung nicht genau sein würde und dass, so wie man es übrigens bei einer grossen Menge anderer Fälle bemerkt, der Zustand, in welchem die Körper sich befinden, und die Umstände, in welche sie versetzt sind, ihre Verwandtschaften ausserordentlich modificiren. Hier ist ein neues Beispiel davon.

Mischt man schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul, in Wasser aufgelöst, zusammen, so findet bekanntlich keine Wirkung statt, und es bleiben folglich die beiden anwesenden Oxyde in aufgelöstem Zustande, d. h. in Umständen, die für eine Reaction am günstigsten sind, ohne dass dessenungeachtet das eine auf das andre reagirt; fällt man sie aber durch ein Alkali, so ist diess nicht mehr der Fall, und der Versuch beweist, dass man alsdann Eisenoxyd und Kupferoxydul statt der Oxyde erhalte, welche in den beiden Salzen vorhanden waren. Das Eisen wurde also auf Kosten des Kupferoxydes auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht.

Die Verwandtschaft der beiden Oxyde zur Schwefelsäure, die Unmöglichkeit der Bildung eines schwefelsauren Kupferoxydules und selbst der Existenz des Kupferoxydules in Gegenwart der Schwefelsäure sind ohne Zweifel die Ursachen, welche sich der Reaction der Oxyde in den beiden schwefelsauren Salzen widersetzen.

Wenn man jetzt theoretisch untersucht, welches die reagirenden Verhältnisse zwischen diesen beiden gefällten Oxyden sein müssen, so ist es nicht schwer, aus dem Vorhergehenden zu schliessen, dass sie folgendermaassen reagiren müssen:

$$(Cu\ O)_2 + (Fe\ O)_2 = Cu_2\ O + Fe_2\ O_3.$$

Der Versuch bestätigt das Dasein dieser Reaction sehr deutlich. Wirklich erhält man, wenn man Ammoniak im Ueberschuss in ein Gemenge aus gleichen Atomen beider Salze giesst, das in einer hermetisch verschlossenen Flasche enthalten ist, beim Umschütteln einen aus Eisenoxyd bestehenden Niederschlag, der kaum einige Spuren von Kupfer enthält, und eine farblose Flüssigkeit, welche aber fähig ist, sich sogleich beim Zutritte der Luft blau zu färben. Diess ist eine ammoniakalische Auflösung von Kupferoxydul *).

*) Man begreift leicht, dass es praktisch ziemlich schwer ist, diese Bedingungen mit der äussersten Genauigkeit wirklich eintre-

Stellt man den Versuch so an, dass man die Salze in den ...öthigen Verhältnissen in die Flasche bringt, um $(Cu\,O)_3$ + ...Fe $O)_2$ aufgelöst zu erhalten, so wird das ganze Eisen noch ... Oxyd gefällt, aber die Flüssigkeit enthält alsdann $Cu_2\,O$ ... Cu O, sie wird also ohne den Zutritt der Luft blau.

Als ich endlich einen dritten Versuch mit einer Auflösung ...chte, in der sich die Oxyde in folgendem Verhältnisse be...den: $(Cu\,O)_2$ + $(Fe\,O)_3$, so erhielt ich, wie ich erwar...e, eine farblose Flüssigkeit, die zugleich Eisen und Kupfer...ydul enthielt. Sie gab folglich an der Luft eine blaue Flüs...keit und einen ochergelben Niederschlag von Eisenoxyd.

Ich schliesse aus dem Vorhergehenden:

1) Dass bei der Anwendung des Ammoniaks als Reagens ...e Anwesenheit des Kupfers, selbst wenn es in sehr grosser ...enge vorhanden ist, völlig entgehen kann, wenn dieselbe ...lüssigkeit ein Eisenoxydulsalz enthält, und wenn dieses letz...re durch eine Gegenwirkung ganz oder zum Theil zu einem ...xydsalz geworden ist. Es ist dabei nicht einmal nöthig, in ...rschlossenen Gefässen zu arbeiten, wenn das Eisen vorherr...hend ist; weil das oben auf der Flüssigkeit gebildete Häut...ien von Oxyd, sobald es dick genug ist, das Uebrige gegen ...se weitere Oxydation schützt. Es ist daher bei einer blos ...alitativen Analyse, um das Kupfer in Gegenwart des Eisens ...rch dieses Reagens zu erkennen, eben so unerlässlich, das ...isen zuvor auf eine höhere Oxydationsstufe zu bringen, als ...i der quantitativen Analyse selbst, wo man es immer thut, ...wohl um es als Oxyd zu bestimmen als weil das Ammoniak ...as Eisenoxydul auflöst.

2) Dass das Nickel, welches nur ein basisches Oxyd hat, ...icht dieselbe Reaction erzeugen und eben so wenig reducirt ...erden kann. Daraus geht ein neues Mittel hervor, es als am...oniakalisches Doppelsalz von den analogen Kupfersalzen zu ...nterscheiden. Zu diesem Zwecke reicht es hin, ein Eisenoxy-

...en zu lassen; indessen bin ich fast immer zu meinem Zwecke ge...langt, wenn ich mit Eisendraht arbeitete, welcher auf der Probir...wage gewogen und in der nämlichen Flasche aufgelöst wurde, wozu ...ich nachher die gleiche Menge krystallisirtes reines schwefelsaures Kupfer setzte, welches von beigemengtem Wasser frei und mit der...selben Genauigkeit wie das Eisen gewogen war.

dulsalz im Ueberschusse hinzuzusetzen, welches das Kupfersa sogleich entfärbt, nicht aber das Nickelsalz, wenn man oh Zutritt der Luft arbeitet.

Ein Umstand ist bei dieser Reaction zu berücksichtige Wenn man nämlich nicht so viel Ammoniak anwendet, um all gebildete Kupferoxydul aufzulösen, so bleibt dieses mit dem Eisen oxyd gemengt und giebt ihm eine schöne Purpurfarbe. E scheint also, als würde dieses Oxydul im wasserfreien Zustand gefällt, wenn nicht die durch das Hinzusetzen von Ammoniak er zeugte Hitze hinreichend ist, ihm das Wasser zu entziehen jedoch habe ich mit Kali nichts Aehnliches bemerkt. Uebrigen füge ich noch bei, dass dieses Alkali, statt des Ammoniaks an gewendet, an dem Resultate nichts verändert, und wenn ich be den oben angeführten Versuchen vorzugsweise Ammoniak an gewendet habe, so geschah es darum, weil das Eisenoxydu und Kupferoxydul darin löslich sind und ich daher ein beque mes Mittel hatte, die erzeugte Reaction zu untersuchen.

XX.

Neue Quecksilber-Doppelsalze.

Von

R. H. Brett.

(Im Auszuge aus *Philos. Magaz. March* 1838.)

Die zu beschreibenden Doppelsalze reihen sich den früh von dem Verfasser beschriebenen an *). Sie haben alle diesel be atomistische Zusammensetzung und sind deshalb isomorp Sie bestehen aus zwei Haloïdsalzen, in welchen das eine, nämlic Quecksilbercyanid, constant ist und wahrscheinlich das elektrone gative Glied ausmacht, während das andere variirt und wahr scheinlich die Basis darstellt. Sie sind ausgezeichnet wege ihres seidenartigen Glanzes, der am besten an dem kalihaltig und an Krystallen beobachtet wird, welche aus alkoholisch Auflösungen krystallisirt sind.

Cyanquecksilber-Chlorammonium. Löst man 13 Thei Salmiak mit 60 Theilen Cyanquecksilber in Wasser auf un

*) Vergl. dieses Journ. Bd. 12. 430.

mpft die Lösung ab, so erhält man ein Salz, das in flach-drückten vierseitigen Prismen krystallisirt, die, getrocknet, einen denartigen Glanz zeigen. In der Hitze schmilzt das Salz d. wird unter Entwickelung von Ammoniak und Blausäure rsetzt.

Alkohol löst das Salz auf. In der Kälte wird es von den neralsäuren nicht zersetzt, wohl aber beim Erwärmen.

Die Analyse durch Fällung des Quecksilbers mittelst Schwe-wasserstoffgas und Abscheidung des Chlors, mittelst Silber-lung bereitet, gab:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Cyanquecksilber	7,94	8,26
1 — Chlorammonium	1,68	1,74.

Cyanquecksilber-Chlornatrium. Man erhält dieses Salz, enn 15 Theile Chlornatrium und 60 Theile Cyanquecksilber t einander in Wasser gelöst, abgedampft und zur Krystalli-tion gebracht werden. Es krystallisirt in flachgedrückten seitigen Prismen von etwas seidenartigem Glanze und ist lös-ch in schwachem Alkohol, aus welchem es leicht krystallisirt.

Die Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Cyanquecksilber	7,94	8,13
1 — Chlornatrium	1,78	1,87.

Cyanquecksilber-Chlorcalcium. 14 Th. Chlorcalcium und) Th. Cyanquecksilber werden zusammen in Wasser gelöst d. zum Krystallisiren gebracht. Krystallform und Glanz sind m vorigen Salze ähnlich. Es ist nicht zerfliesslich und seine sserige Lösung wird von kleesaurem Ammoniak gefällt.

Die Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Cyanquecksilber	8,11	8,203
1 — Chlorcalcium	1,70	1,797.

Cyanquecksilber-Chlormagnesium. 12 Th. Chlormagnesium erden mit 60 Th. Quecksilbercyanid zum Krystallisiren ge-acht. Das Salz bildet flachgedrückte vierseitige Prismen, ist cht zerfliesslich und löst sich in schwachem Alkohol, aus elchem es nicht krystallisirt.

Die Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Cyanquecksilber	8,10	8,41
1 — Chlormagnesium	1,50	1,59.

Cyanquecksilber-Chlorbaryum. 24 Theile Chlorbaryum und 60 Th. Cyanquecksilber werden mit einander zum Krystallisiren gebracht. Die Form gleicht der der vorhergehenden Salze. Es wird von den löslichen schwefelsauren Salzen gefällt. Es löst sich leicht in schwachem Alkohol und krystallisirt sehr gut daraus.

Die Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Cyanquecksilber	7,07	7,10
1 — Chlorbaryum	2,80	2,90.

Cyanquecksilber-Chlorstrontium. Zur Darstellung desselben werden 19 Th. Chlorstrontium mit 60 Th. Quecksilbercyanid zum Krystallisiren gebracht. Das Salz krystallisirt in langen flachen vierseitigen Prismen von Seidenglanz. Es löst sich leicht in schwachem Alkohol, und aus dieser Lösung erhält man sehr gut gebildete Krystalle. Es ist nicht zerfliesslich.

Die Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Quecksilbercyanid	7,55	7,62
1 — Chlorstrontium	2,37	2,38.

Der Verfasser wird zunächst die Verbindungen verschiedener alkalischer und erdiger Jodide mit dem Cyanquecksilber untersuchen.

XXI.

Ueber Dreifach-Jodquecksilber.

Von

R. Hunt.

(*Philos. Magaz. Jan. 1838.*)

Wenn man in einer gesättigten Auflösung von Jodkalium so viel Jod auflöst als sie aufnehmen kann und dann eine hinreichende Menge Quecksilberchlorid hinzufügt, um das Jod des Salzes abzuscheiden, so fällt statt des scharlachrothen Jodids

ein purpurbraunes Pulver nieder, welches aus 3 Aequivalenten Jod, mit 1 Aequivalent Quecksilber verbunden, oder in 100 Th. aus:

Jod	72,1
Quecksilber	27,9

besteht.

Dieses Dreifach-Jodquecksilber verwandelt sich an der Luft bald in Jodid, eben so in Berührung mit Alkohol, der ein Aequivalent Jod aufnimmt. Durch Erhitzung verliert es ebenfalls ein Atom Jod und wird zu Jodid. Wird es aber in einer starken mit Kohlensäure oder Aetherdampf gefüllten hermetisch verschlossenen Röhre der Hitze einer Spiritusflamme ausgesetzt, so sublimirt es in dunkel bernsteingelben nadelförmigen Krystallen, die sich an der Luft ziemlich gut erhalten. Es ist löslich in heisser Chlornatrium-Lösung. Beim Erkalten schlagen sich daraus schwarze faserige Krystalle nieder, die ich für eine Verbindung von Chlorjod mit Natron halte, ohne sie jedoch näher untersucht zu haben. Durch Zusatz von etwas Salzsäure zum Quecksilberchlorid wird der Niederschlag von Dreifach-Jodquecksilber beständiger an der Luft.

XXII.

Chromsuperjodid.

Eine dem sogenannten Chromsuperchlorid ähnliche Jodverbindung ist von Herbert Giraud entdeckt worden, der dieselbe als Chromterjodid beschreibt. (*Philosoph. Magazine. April 1838.*)

33,5 chromsaures Kali wurden mit 165,45 trocknem Jodkalium (1 Aeq. Kali: 3 Aeq. Jodkalium) genau gemengt und in einer mit Vorlage versehenen tubulirten Retorte mit 70 Gr. rauchender Schwefelsäure übergossen. Es entbindet sich Wärme und es entstehen schwere tiefrothe Dämpfe, welche das Chromsuperjodid sind. Die Reaction wurde durch eine Spirituslampe unterstützt. Mit den Dämpfen des Superjodids, die sich im Halse der Retorte verdichteten, ging zugleich etwas freies Jod und Schwefelsäure in die Vorlage über. In der Retorte blieb schwefelsaures Kali und grünes schwefelsaures Chromoxyd. Es war nicht möglich, die Verbindung ganz frei von anhängender Schwe-

säure und freiem Jod zu erhalten, obwohl die Verhältnisse der Materialien mannigfaltig abgeändert wurden.

Das Chromsuperjodid ist eine ölartige Flüssigkeit von tief-granatrother Farbe, schwerer als Wasser. Bei 300° F. verwandelt es sich in Dampf von der Farbe der Flüssigkeit. Der Luft ausgesetzt, zieht es Feuchtigkeit an und giebt wässerige Dämpfe aus. Mit Wasser vermischt, verwandelt es sich in Chromsäure und Hydriodsäure. Es zerstört organische Substanzen, ertheilt Holz und Papier eine schwarze Farbe, färbt die Haut tief braunroth und zerstört dieselbe. Es wirkt zerstörend auf das thierische und vegetabilische Leben.

Wenn die Verbindung rein zu erhalten wäre, so würde sie sich leicht mittelst eines löslichen Bleisalzes analysiren lassen, indem dadurch Jodblei und chromsaures Bleioxyd entstehen, die sich leicht trennen lassen, da das Jodblei im Wasser löslich ist, das chromsaure Blei aber nicht. Indessen bildet sich zugleich schwefelsaures Blei, das gleichfalls unlöslich ist; denn die zur Bildung des Superjodids nöthige Wärme bewirkt, dass immer ein Theil der Schwefelsäure mit übergeht. Als Beweis, dass die Verbindung Chromterjodid sei, führt der Verfasser die Zersetzung derselben in Chromsäure und Jodwasserstoffsäure durch Wasser an. Wahrscheinlich dürfte sie aber, dem sogenannten Chromsuperchlorid entsprechend, Chromsäure mit Chromsuperjodid sein.

XXIII.

Verhalten des Jodsilbers gegen die Wärme.

Talbot (*Phil. Mag. März 1838*) hat einige interessante Beobachtungen über das Verhalten des Jodsilbers gegen die Wärme angestellt, die sich auf die Eigenschaft dieser Verbindung gründen, in der Wärme dunkler zu werden. Bestreicht man einen Streifen weisses Papier mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber und dann mit einer sehr verdünnten Auflösung von Jodkalium in Wasser, so nimmt es durch die Bildung von Jodsilber eine blassgelbe Farbe an. Bringt man das getrocknete Papier in die Nähe des Feuers, so nimmt es eine dunkelgelbe [illegible]blumenfarbe an. Diese Farbe verschwindet nach der

Entfernung vom Feuer in 3 — 4 Secunden und kann abwechselnd durch Erhitzen und Abkühlen wieder erzeugt und aufs Neue zum Verschwinden gebracht werden, da das Jodsilber dabei keine chemische Veränderung erleidet. Drückt man mit dem Finger auf das Papier, während es noch warm und tiefgelb ist, und entfernt ihn dann schnell, so bleibt ein Abdruck von der Form des Fingers auf dem Papier zurück, das fast weiss ist. Die Ursache ist, dass der Finger die Wärme besser ableitet als die atmosphärische Luft und das Papier an der berührten Stelle abkühlt. Jede andere kalte Substanz bringt die gleiche Wirkung hervor, ja sie kann hervorgebracht werden durch blose Annäherung, ohne wirkliche Berührung, durch die Strahlung des kalten Körpers. Es scheint daher diese Substanz durch die Schnelligkeit, mit welcher sie ihre Farbe ändert, zu Versuchen über Wärmestrahlung und Leitung geeignet zu sein.

Bringt man einige Tropfen Ammoniak auf das Papier, so wird es weiss und hat dann die Eigenschaft, seine Farbe zu verändern, verloren. Allmählig aber verdunstet das Ammoniak und die Eigenschaft tritt wieder hervor.

Kali und Natron wirken auf gleiche Weise, geben aber bleibende weisse Verbindungen, die in der Wärme unveränderlich sind. Diess ist der Grund, weshalb eine verdünnte Auflösung von Jodkalium angewandt werden muss. Wendet man eine concentrirte an, so entsteht eine weisse Färbung des Papiers, die in der Wärme unveränderlich ist.

Das nach der angegebenen Art zubereitete Papier lässt sich jahrelang aufbewahren, ohne seine Empfindlichkeit für die Wärme zu verlieren *).

*) Ich habe die Versuche des Hr. Talbot wiederholt und mich von der Richtigkeit seiner Angaben überzeugt. Papier ist indessen nicht der geeignetste Körper zu diesen Versuchen, da die Temperatur, wobei das Jodsilber das tiefste Gelb annimmt, dem Entzündungspuncte des Papiers zu nahe liegt, auch verschwindet das Gelb fast augenblicklich wieder beim Erkalten, wenn das Papier nicht auf einer erwärmten Unterlage sich befindet. Man sieht den Farbenwechsel auch sehr gut auf Porcellan u. dgl. D. H.

XXIV.

Verunreinigung der Bettfedern mit Bleiweiss *).

Von

F. Hähner zu Frohburg.

Ein weisses Pulver, welches mir vor einiger Zeit zur chemischen Untersuchung überbracht wurde und welches gesammelt worden war beim Ausklopfen von mit käuflichen Bettfedern gefüllten Betten, wies sich nach folgender Untersuchung als Bleiweiss aus.

Das Pulver, welches ich nur in geringer Quantität bekam, sah aus weiss wie Kreide, schien aber verhältnissmässig schwerer als dieselbe. Es wurde mit verdünnter Essigsäure übergossen, wobei es ein merkliches Brausen entwickelte und sich nach kurzem Digeriren vollkommen löste. Die mit Essigsäure erhaltene Flüssigkeit wurde, nachdem sie mit destillirtem Wasser gehörig verdünnt worden, in zwei Theile getheilt; der eine mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, wodurch eine weisse Trübung und später ein gleicher Niederschlag erfolgte, durch den andern aber wurde ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, welches alsbald einen bräunlich-schwarzen Niederschlag erzeugte. Beide Niederschläge, nachdem sie getrocknet worden waren, wurden nun jeder für sich mit getrocknetem kohlensauren Natron vermengt und auf Kohle der reducirenden Flamme des Löthrohrs ausgesetzt. Beide lieferten ein metallisches Korn, welches alle charakteristische Zeichen des Bleies an sich trug.

Da ich nun glaube, dass die Verunreinigung der Bettfedern mit Bleiweiss eine absichtliche, der Gesundheit nachtheilige ist, welche zum Zweck hat, dieselben weisser und schwerer zu machen, so halte ich es für meine Pflicht, auf diesen Betrug aufmerksam zu machen, erlaube mir aber zugleich noch zu bemerken, dass, als man die Federn kaufte, ein solches Stäuben

*) Vorstehende Mittheilung des Herrn Provisor Hähner verdient um so mehr Aufmerksamkeit, als die Behauptung, dass eine Verfälschung der Bettfedern mit Bleiweiss, um sie schwerer und weisser zu machen, bisweilen vorkomme, wegen ihrer Unglaublichkeit, ziemlich allgemein, unter Andern auch von Remer (Lehrb. d. poliz. gerichtl. Chemie. 3. Aufl. 1. Bd. 304.) als unwahrscheinlich bezweifelt worden ist. D. H.

nicht bemerkt wurde, sondern sich erst zeigte, nachdem sie der Sonne ausgesetzt und dann geklopft wurden. Ich vermuthe daher, dass sich dieselben beim Einkauf in etwas feuchtem Zustande befunden.

XXV.

Ueber das Verhalten einiger schwefelsauren Salze zu Weingeist

sind von Anthon *) einige in praktischer Hinsicht nützliche Versuche angestellt worden.

Schwefelsaures Natron zeigte sich unauflöslich in Weingeist von 6,83 — 0,85 bei 10 — 12° R. Tausend Theile Weingeist von 0,872 lösten 0,7 schwefelsaures Natron auf und die gleiche Menge Weingeist von 0,905 — 3,8 Th.

Schwefelsaures Ammoniak fand sich merklich löslich in Alkohol von einem grössern spez. Gewicht als 0,860. 500 Th. Alkohol von 0,872 lösten 1 Th. und 1000 Th. Weingeist von 0,905 lösten 16 Th. des Salzes auf.

Schwefelsaures Manganoxydul ist unlöslich in Weingeist von 0,83 — 0,85. Tausend Theile Weingeist von 872 lösten 6,3 und 1000 Th. von 0,905 gegen 11 Th. schwefelsaures Manganoxydul.

Schwefelsaures Zinkoxyd ist unlöslich in Weingeist, welcher ein geringeres spez. Gewicht als 0,880 besitzt. Tausend Th. Weingeist von 0,905 lösen 2 Th. schwefelsaures Zinkoxyd auf.

Schwefelsaures Eisenoxydul zeigte sich noch unlöslich in Weingeist von 0,905.

Dasselbe war der Fall mit der schwefelsauren Kalkerde, dem Alaun und schwefelsauren Kali. Wie weit die Verdünnung des Weingeistes gehen müsse, um diese vier Salze aufzulösen, wurde nicht ermittelt.

Schwefelsaures Kupferoxyd fing an unlöslich zu werden in Weingeist von 0,905, so dass 4000 Th. dieses Weingeistes kaum im Stande waren, 1 Th. davon aufzulösen.

*) Buchn. Repertor. 2. Bd. 13. 18.

In 1000 Th. (1 Litre) enthält es:

Wasser	997,8818	Gr.
freie Kohlensäure	0,0861	($\frac{1}{24}$ vom Volun Wassers)
doppeltkohlens. Kalk	0,1436	
— — Magnesia	0,0589	
schwefels. Kalk } wasserfrei	1,3700	
— Magnesia } wasserfrei	0,2900	
Chlornatrium	0,0070	
schwefelwasserstoffs. Kalk	0,0786	
Schwefeleisen (durch das vorhergehende Salz aufgelöst)	0,0200	
phosphorsauren Kalk od. Thonerde	0,0100	
Kieselerde mit Spuren v. Thonerde	0,0360	
stickstoffhaltige organische Materie (die an der Luft bräunliche glimmerartige Blättchen bildete)	0,0180	
Stickstoff	Spuren	
	1000,0000.	

Literatur.

Bunsen, R. W., und A. A. Berthold, das Eisenoxydhydrat Gegengift der arsenigen Säure. 2. verm. Ausg. Götting. 12

Meissner, Chemische Aequivalenten- u. Atomenlehre. 2 Bde. Ausgabe. Wien. 1 Thlr. 8

Voget, Notizen aus dem Gebiete der praktischen Pharmacie. I Crefeld. 1 Thlr. 8

Frankenstein, tabellar. Grundriss der Agriculturchemie u. nomie. I. 2. 3. gr. 4. Grätz. à n. 14

Geiger, Handbuch der Pharmacie. II. 2. 3. Heidelb. à n. 20

Le Blanc u. Walter, praktische Eisenhüttenkunde. Deutsch Hartmann. Weimar. 2 Tl

Bachmann, Handwörterbuch der praktischen Apothekerk 1. Lief. Nürnberg. n. 20

Dumas, Handbuch der angewandten Chemie. Aus d. Franz. Alex und Engelhart. 24. Lief. Nürnb. n. 16

Fischer, systematischer Lehrbegriff der Chemie, in Tabellen gestellt. gr. 4. Berlin. 3 Tl

XXVIII.

leber die Wirkungen der Explosionen durch Knallgas, ber Drahtnetze, Metallsiebe und Drahtbündel, als schützende Mittel dagegen, und über Davy's Sicherheitslampe.

Von

Gustav Bischof in Bonn.

Im vorigen Sommersemester experimentirte ich in meinen Vor-esungen mit einem Knallgasgebläse, in welchem das durch Wasserdruck herausgepresste Knallgas durch einen Hahn strei-chen musste, dessen Hahnschlüssel mit dem feinsten Uhrmacher-Bohrer durchbohrt war und sonach ein äusserst feines Sieb bildete. Die Oeffnung in dem Hahnschlüssel hatte 0,7 Linien nglisch im Durchmesser, mithin 0,38465 Quadratlinien Fläche, nd enthielt 19 solcher feinen Löcher. Darnach kommen also uf 1 Quadratzoll englisch 7113 Löcher, folglich fast 10 Mal o viel als die gewöhnlichen englischen Sicherheitslampen be-itzen. Ein zweites Sieb von gleicher Beschaffenheit war in er Röhrenleitung nach dem Gasometer hin 9 Zoll von dem steren angebracht. Seit 13 Jahren habe ich mit diesem Knall-asgebläse etwa 26 Mal experimentirt, ohne dass je eine Ex-osion eintrat. Ich glaubte daher, dass jene beiden mit so inen Löchern versehenen Siebe vollkommene Sicherheit leisten ürden, und dachte kaum mehr an die Möglichkeit, dass je-als, wenn auch durch irgend einen Umstand ein Zurücktreten r Flamme erfolgen sollte, eine Detonation des Knallgases im asometer stattfinden könnte. Nichts desto weniger trat wäh-nd des Experimentirens im verflossenen Sommer die Flamme ötzlich durch beide Siebe zurück, das Knallgas explodirte in m Gasometer und zerschmetterte denselben. Glücklicherweise folgte die Explosion erst als ungefähr $^2/_8$ des ganzen Knall-ases schon entleert waren. In dem Gasometer waren 13 ge-öhnliche Weinbouteillen voll Sauerstoffgas und 26 Wasser-offgas enthalten; als die Explosion erfolgte, mochten daher ur noch ungefähr 13 Bouteillen Knallgas vorräthig gewesen ein, und doch waren die Wirkungen sehr heftig. Das knie-

förmig gebogene messingene Gasleitungsrohr wurde abgeschlagen und verbogen, eine eiserne Schraube von 0,2 Zoll Dicke wurde unmittelbar unter der Mutter zerbrochen oder vielmehr aus einander gerissen; denn die Schraube stand senkrecht und die Wirkung der Explosion in dem Gasometer erfolgte von unten nach oben. Ganz besonders merkwürdig war aber die Beschädigung des Gasometers und des Gefässes, in welchem jener sich befand. Zur näheren Verständigung bemerke ich, dass der Gasometer mit seinem Gasleitungsrohr auf dem innern Boden des äussern Gefässes stand und eine Wassersäule von 2¼ Fuss Höhe das Gas in jenem absperrte und comprimirte. Als der Gasrückstand explodirte, wurde ein grosser Theil des Sperrungswassers über 20 Fuss hoch an die Decke geschleudert, ohne dass jedoch der Gasometer nach aussen zerberstete. Als aber der durch die Verbrennung des Knallgases gebildete Wasserdampf sich condensirte, erfolgte diese Wirkung mit solcher Schnelligkeit, dass das Sperrungswasser nicht mit gleicher Schnelligkeit zurücktreten konnte, sondern die Atmosphäre wirkte fast mit ihrem ganzen Drucke auf die Seitenflächen des Gasometers und quetschte denselben zusammen. Diese Wirkung erstreckte sich jedoch nicht blos auf den Gasometer, sondern auch das äussere Gefäss wurde zusammengequetscht. Anders kann ich mir die Verbiegungen nach innen und die theilweise Zerreissung des äussern Gefässes an der Löthung nicht erklären. Die Atmosphäre drückte, als im Gasometer ein augenblickliches Vacuum entstanden war, das äussere Gefäss nach innen zusammen und mittelbar durch das Sperrungswasser eben so den Gasometer, denn der letztere stand ganz unter Wasser. Beide waren aus starkem verzinnten Eisenblech verfertigt und mit Oelfarbe gut angestrichen.

Man sieht, dass, wenn ich oder meine Zuhörer auch dicht vor dem Gasometer während der Explosion gestanden hätten, wir keine andere Beschädigung als eine derbe Durchnässung von dem herabfallenden Regen erlitten haben würden. Uebrigens stellte ich stets und so auch diessmal den Gasometer in das Laboratorium und führte das Gasleitungsrohr durch ein Loch in der Thüre in das Auditorium, wo die Schmelzversuche vorgenommen wurden. Ich hätte möglicher Weise nur

durch das abgeschlagene Rohr beschädigt werden können. Die Wirkung wurde aber schon durch die Thüre sehr gemässigt.

Welcher Umstand das Zurücktreten der Flamme veranlasst haben mag, darüber kann ich keine genügende Auskunft geben. Ich erinnere mich blos, dass ich in dem Augenblick der Explosion das strengflüssige Fossil, welches der Flamme ausgesetzt wurde, sehr nahè an die Mündung der Röhre brachte. Es mag daher wohl sein, dass dadurch eine Compression und als Folge davon ein Rücktritt des Gases bewirkt worden ist. Es wäre aber auch möglich, dass in der engen Röhrenleitung irgendwo eine Verstopfung durch Stäubchen oder durch irgend etwas Zufälliges eingetreten wäre, so dass die freie Ausströmung des Gases durch den hydrostatischen Druck augenblicklich gestört worden wäre und dadurch der Rücktritt erfolgt ist. Es ist natürlich, dass man bei einem so ganz unvorhergesehenen Ereigniss ausser Stand ist, nähere Erläuterungen zu geben. Genug, dass diessmal, nachdem so oft unter ähnlichen Umständen mit dem Apparate gefahrlos experimentirt worden war, ein Zurück- und Durchtreten der Flamme durch die mit so engen Löchern versehenen Siebe erfolgt war. Noch auffallender erscheint dieses Zurücktreten, wenn man bedenkt, dass die Mündung der messingenen Röhre, aus welcher das Gas ausströmte, nur $1/_5$ Linie im Durchmesser hatte und 5 Zoll von dem ersten Siebe entfernt war. Jene Oeffnung war also ebenfalls kleiner als die einer Masche in einem gewöhnlichen Drahtnetze, die ungefähr $3/_{10}$ Linie Seite haben.

Ist Davy's Princip richtig, dass die Flamme verbrennender Gase durch Drahtgeflechte nicht dringen könne, weil sie durch diese zu sehr abgekühlt wird, so waren in dem vorliegenden Falle die Umstände günstiger, um diese Wirkung zu leisten, als sie je selbst bei den am vollkommensten construirten Sicherheitslampen sein können. Die freie Oeffnung der Gasleitungsröhre musste schon wie eine sehr enge Masche eines Drahtnetzes wirken, eben so musste die Röhre selbst, durch welche die Flamme sich fortbewegte, dieselbe abkühlen, und zuletzt mussten die feinen Siebe eine viel kräftigere Wirkung als die feinsten noch darstellbaren Drahtnetze leisten. Berücksichtigt man endlich die grosse Masse Metall (Messing), welche mit der Flamme in Berührung kam, in Vergleich mit der

geringen der Drahtnetze, so bleibt, sofern diese doch noch schützend wirken, das Zurücktreten der Flamme in meinem Knallgasgebläse ein räthselhaftes Phänomen; denn kann die geringe Masse der Drahtnetze schon so viel Wärme ableiten, dass die Flamme unter die Temperatur herabkommt, bei welcher noch Fortpflanzung der Verbrennung erfolgt, wie viel mehr musste jene bei weitem grössere Masse Metall Wärme ableitend wirken. Davy sagt zwar *): „So oft schnelle Ströme einer explodirenden Mischung auf ein metallenes Gewebe wirken, so erwärmen sie es sehr schnell; deshalb wird dasselbe Gewebe die Flamme detonirender Gemische, wenn sie in Ruhe sind, aufhalten, und sie durchgehen lassen, wenn sie in schneller Bewegung sind; vergrössert man aber die erkältende Oberfläche, indem man die Oeffnung vermindert oder die Tiefe derselben vermehrt, so kann man jede Flamme zurückhalten, so schnell sie sich immer bewege." Im vorliegenden Falle waren aber beide Bedingungen im hohen Grade erfüllt und dennoch hat sich durch die so äusserst feinen Oeffnungen die Entzündung fortgesetzt, wenn man nicht annehmen will, dass die dünnen Siebe bis zu dem Grade durch das zurücktretende Knallgas erhitzt worden sind, dass sie das jenseitige Knallgas entzünden konnten.

Ich hoffe bald im Stande zu sein, mehrere die sichernde Wirkung der Drahtnetze betreffende Fragen wo möglich beantworten zu können, da das hohe Königl. Preuss. Finanzministerium Veranlassung genommen hat, mich mit einer desfallsigen genauen Untersuchung zu beauftragen, und zu diesem Zwecke die Herstellung mehrerer zum Theil sehr kostspieliger Apparate genehmigt hat. Einen dieser Apparate habe ich bereits construirt und ich gedenke noch im Laufe dieser Ferien damit mehrere Versuche anzustellen. Ich müsste weitläufig werden, wenn ich ihn näher beschreiben wollte; ich bemerke nur, dass ich damit bezwecke, explosive Gasgemenge durch schützende Drahtnetze zu treiben, um so Explosionen in einem Gasometer zu bewirken. Was sich daher bei meinem Knallgasgebläse zufällig zugetragen hat, will ich hier absichtlich hervorrufen. Da jener mir so äusserst erwünschte Auftrag gleich-

*) *Schweigger's Journ. XX. 169.*

falls eine Analyse der schlagenden Wetter in den Kohlengruben des preussischen Staates beabsichtigt und ich gefunden habe, dass kaum irgendwo eine bessere Gelegenheit zur Aufsammlung derselben in völlig reinem Zustande sich darbietet als in der Gerhard's-Steinkohlengrube bei Saarbrücken, so habe ich so eben Apparate zu dieser Aufsammlung anfertigen lassen und werde in den nächsten Tagen dahin mich begeben. Ueber das Vorkommen der schlagenden Wetter in dieser Grube erlaube ich mir einige Bemerkungen. Das brennbare Gas strömt an mehreren Stellen aus Spalten in den Steinkohlenflötzen aus. Man nennt dort solche Spalten Bläser. Herr Bergamtsdirector Sello hatte die Güte, in eine solche Spalte ein Blechrohr einsetzen und verkitten zu lassen, und ich hatte das Vergnügen, das ausströmende Gas mit meinem Grubenlichte anzuzünden. Es brannte ganz ruhig wie das Gaslicht in den Gasbeleuchtungs-Anstalten, aber mit intensiv blauer Flamme. Ich versuchte, das Gas in einem kleinen pneumatischen Apparate zu sammeln, aber vergebens. Das Gas konnte auch nicht den Druck der kleinsten Wasserschicht überwinden. Es schien daher nur mit der Spannung der atmosphärischen Luft auszuströmen. Da indess solche Spalten sich sehr weit fortziehen und sehr verzweigt sein mögen, so mag es auch sein, dass der geringste Widerstand, welchen das Gas an einer Stelle erleidet, das Ausströmen an einer andern Stelle veranlasst. Ich habe daher meine Apparate so construirt, dass das Gas aufgesammelt werden kann, ohne Wasserdruck überwinden zu müssen. Kenne ich die Zusammensetzung der schlagenden Wetter in unsern Gruben, so werde ich in einem besonders vorgerichteten Apparate Gemenge derselben mit atmosphärischer Luft in verschiedenen Verhältnissen und unter den verschiedensten Umständen mit der Sicherheitslampe in Berührung bringen. Da das hiesige Königl. Oberbergamt mich mit meheren Davy'schen Lampen von sehr verschiedener Construction versehen hat, so bin ich im Stande, jede einzelne in Beziehung auf die Sicherheit zu prüfen, welche sie gewährt. Ich werde mich bei diesen Versuchen so viel wie möglich bemühen, die Lampen unter allen den Umständen in Berührung mit schlagenden Wettern zu bringen, unter welchen sie es in der Hand des Bergmanns sein können. So viel kann ich nämlich schon jetzt

als Thatsache anführen (nachdem ich durch die Güte des hiesigen Oberbergamtes Einsicht von den sämmtlichen Acten genommen habe, welche alle seit Einführung der Sicherheitslampen in den hiesigen Provinzen und die meisten der in den östlichen Provinzen des preussischen Staates und in anderen Ländern hierüber gemachten Erfahrungen als reichen Schatz enthalten), dass unter den gewöhnlichen Umständen Davy's Lampe vollkommen sichernd wirke und dass, wenn gleichwohl Unglücksfälle sich damit zugetragen haben, diess entweder von einer fehlerhaften Beschaffenheit derselben oder von Nachlässigkeit und Sorglosigkeit der Bergleute herrührte. Unter den gewöhnlichen Umständen verstehe ich aber, wenn der Bergmann mit der Sicherheitslampe sich in gewöhnlichem Gange allmählig den Stellen nähert, wo schlagende Wetter vorhanden sind. Ungewöhnliche Umstände sind hingegen unter andern solche, wenn der Bergmann einen Durchhieb nach Oertern macht, die mit schlagenden Wettern angefüllt sind, wodurch plötzlich ein starker Luftzug entstehen kann. In diesem Falle kann die im Innern der Sicherheitslampe stattfindende Verbrennung sich nach aussen fortsetzen und so eine starke Explosion bewirken; denn nach den Versuchen von Goldsworthy Gurnay soll, wenn sich Knallgas mit der geringen Geschwindigkeit von 5 Fuss in der Secunde gegen ein Drahtnetz von noch so feinem Geflechte bewegt, die Flamme durch dasselbe hindurchgehen, d. h. wenn man die Sicherheitslampe mit der bemerkten Geschwindigkeit gegen die schlagenden Wetter bewegt, so wird sie dieselben anzünden.

Nachtrag. Da sich die Absendung des Vorhergehenden etwas verzögerte und ich mittlerweile mit dem oben genannten Apparate eine Reihe von Versuchen angestellt habe, welche einige nicht uninteressante Resultate lieferten: so nehme ich Veranlassung, die wichtigeren derselben hier mitzutheilen. Die ganze Reihe meiner Versuche wird wahrscheinlich in Karsten's Archiv zur öffentlichen Mittheilung kommen.

Der Zweck der ersten Versuchsreihe war, das Verhalten von Drahtnetzen, Metallsieben und Drahtbündeln gegen ein explodirendes Gemenge aus 1 Maass Sauerstoffgas und 2 Maass

ısserstoffgas auszumitteln. Wenn ich nicht irre, so war es ›m ming, welcher einen Drahtbündel von den feinsten Mes- gdrähten als vollständiges Sicherungsmittel gegen das Zu- ıktreten der Flamme des brennenden Knallgases vorgeschla- ı hat. Er schreibt vor, einen Messingcylinder von ungefähr Zoll Länge und 0,3 bis 0,4 Zoll Weite zu nehmen und ihn sehr feinen Messingdrähten von gleicher Länge zu füllen. zugespitzter Metalldraht von 0,1 Zoll Dicke wird hierauf die Mitte des Drahtbündels stark eingeschoben, um densel- dicht zusammenzupressen. Die Zwischenräume zwischen Drähten bilden sonach sehr feine Metallröhren, deren Lei- gsvermögen so gross ist, das Durchtreten der Flamme gänz- zu verhindern.

Bei meinem Apparate wurde eine Glasröhre von 0,183 l Durchmesser im Lichten und $4\frac{1}{2}$ Zoll Länge mit 156 ssingdrähten von 0,00925 Zoll Durchmesser gefüllt und in mittleren Theil dieses Drahtbündels 11 Drähte von 0,01575 l Durchmesser eingezwängt. Der Querschnitt der Glas- re im Lichten ist demnach 0,02629 Quadratzoll, der Quer- nitt der sämmtlichen Drähte 0,01262 Q. Z. und der Quer- ınitt der sämmtlichen Zwischenräume, welche die Drähte las- ı, 0,01367 Q. Z. Aus einer einfachen Berechnung ergiebt h die Zahl dieser Zwischenräume zwischen den einzelnen ähten und zwischen ihnen und der Glasröhre zu 224. Der tlere Querschnitt eines solchen Zwischenraumes oder Canals daher 0,000061 Q. Z. Die Glasröhre wurde in den Appa- eingeschoben, welcher aus einer 26 Zoll langen mit zwei hnen versehenen Messingröhre bestand, und mittelst umwik- ter Baumwolle so eingeschlossen, dass das Knallgas nur rch jene Canäle streichen konnte. Gleich hinter diesem Draht- ıdel war an die Messingröhre eine 27 Fuss lange Bleiröhre gelöthet, welche sich in einem Gasometer von verzinntem ech 15 Zoll hoch und 8 Zoll im Durchmesser mündete. Der someter stand im Laboratorium hinter einer starken Mauer d die Bleiröhre führte das Knallgas durch eine Thüre in ein stossendes Zimmer, worin der Apparat sich befand. Auf se Weise waren die Experimentatoren gegen die Wirkungen ler noch so heftigen Explosion vollkommen geschützt, und n konnte solche absichtlich herbeiführen, um zu ermitteln,

bis zu welchem Grade Drahtbündel schützend wirken. An die kleinere Röhrenleitung war eine zweischenklige mit Wasser gefüllte Glasröhre befestigt, welche als Druckmesser diente, um im Verlaufe der Experimente die Pressung bestimmen zu können, unter welcher das Knallgas durch den Apparat strömte. Durch eine besondere Vorrichtung konnte von dem Experimentirraume aus die Pressung willkührlich gesteigert oder vermindert werden, indem nämlich mittelst einer Schnur auf den Gasometer Gewichte aufgesetzt oder davon abgenommen wurden. Ich hatte hierbei den Gesichtspunct im Auge, dass die Gefahr des Zurücktretens der Flamme um so mehr sich vermindert, je grösser die Pressung ist, unter welcher das Knallgas aus dem Gasometer ausströmt, und umgekehrt, dass diese Gefahr zunimmt mit abnehmender Pressung und am grössten ist, wenn eine Stagnation in der Strömung des Gases eintritt.

Die auf diese Weise angestellten Versuche forderten mehrere Experimentatoren; es war mir daher sehr angenehm, dass ich hierin, ausser einem Gehülfen, durch meinen Freund, den Oberhütten-Bauinspector Althans auf der Saynerhütte, unterstützt wurde. So geschah es denn auch, dass auf jeden einzelnen Umstand während der Experimente gehörige Rücksicht genommen werden konnte.

So lange als vor das Messingrohr eine enge Düse vorgeschraubt war und die Pressung im gehörigen Verhältnisse zur Mündung derselben stand, brannte das ausströmende und angezündete Knallgas ruhig fort. Wurde die Pressung vermindert, so verkleinerte sich die Flamme und löschte bei völliger Stagnation in der Strömung des Gases ganz aus, ohne dass jedoch ein Durchtreten derselben durch den Drahtbündel und eine Entzündung des Knallgases im Gasometer erfolgte. Bei der Verminderung der Pressung brannte indess, wenn auch eine brennende Spirituslampe vor der Mündung der Düse stehen blieb, das Knallgas nicht mehr mit einer continuirlichen Flamme, sondern mit einzelnen kleinen Detonationen. Der Erfolg war immer derselbe, so oft als der Versuch durch abwechselnde Steigerung und Verminderung der Pressung wiederholt wurde. Man sieht hieraus, dass unter den gegebenen Umständen, d. h. wenn, wie bei dem Knallgasgebläse, das Knallgas aus der engen Mündung einer Düse ausströmt, der angegebene Draht-

bündel selbst dann noch schützend wirkt, wenn eine Stagnation in der Strömung des Gases, mithin das günstigste Verhältniss für den Rücktritt der Flamme, eintritt.

Wurde die Düse abgeschraubt und das aus einer Oeffnung von 0,16 Zoll Durchmesser ausströmende Gas angezündet, so brannte es nicht mehr mit einer continuirlichen Flamme, sondern mit einzelnen und zwar stärkeren Detonationen, wie vorhin. Diess wurde mehrmals wiederholt. Es detonirte also stets die Gasmenge, welche zwischen dem Drahtbündel und dem offenen Ende der Röhre sich angehäuft hatte. Schon glaubten wir, dass selbst für diesen Fall der Drathbündel schützend wirke; allein ein nochmaliges Anzünden des ausströmenden Knallgases verursachte das Durchtreten der Flamme durch den Drahtbündel, und eine starke Explosion des Knallgases in der bleiernen Röhrenleitung und in dem Gasometer erfolgte. Die Röhrenleitung war hierbei ganz unbeschädigt geblieben; allein der Deckel des Gasometers wurde abgerissen und vielfach verbogen. Gleichzeitig wurden die am Gasometer hängenden Gewichte von 24 Pfund von ihren Aufhängedrähten abgerissen. Der Grund, warum diese Explosion erst nach mehrmals wiederholten Detonationen des Knallgases in der Messingröhre erfolgte, dürfte wohl darin zu suchen sein, dass die Röhre und der Drahtbündel sich dadurch allmählig erwärmten und daher immer weniger abkühlend auf die Flamme wirkten, bis dieselbe endlich brennend durch die engen Zwischenräume des Drahtbündels hindurchdrang und die Entzündung jenseits fortpflanzte.

Da nun der Erfolg dieses Versuches gezeigt hatte, dass selbst Drahtbündel unter den angeführten Umständen nicht mehr schützend wirken, so wiederholten wir unsere Versuche mit anderen Drahtbündeln, welche mit grösserer Sorgfalt und Regelmässigkeit in die Glasröhre eingeschlossen worden waren. Um die Zwischenräume oder Canäle zwischen den einzelnen Drähten in möglichst gleicher Weite darzustellen, wurden die dicken Drähte entfernt und Drähte von durchaus gleichem Durchmesser möglichst parallel eingeschlossen. So konnten 170 Messingdrähte (Clavierdraht Nro. 6) eingebracht werden, und um die Canäle noch mehr zu verengen, wurde der ganze Drahtbündel in der Glasröhre einmal um seine Achse gedreht.

Der Durchmesser dieser Drähte war 0,010375 Zoll *), also etwas grösser als in dem vorigen Drahtbündel.

Die Versuche mit diesem Drahtbündel mochten in der beschriebenen Art oder mannigfaltigst abgeändert angestellt werden: niemals gelang es, ein Durchtreten der Flamme durch den Drahtbündel zu bewirken. Eben so schützend wirkte er, als nach der Reihe 10, 20 und 30 Drähte herausgenommen wurden. Die Detonationen mochten, nach abgeschraubter Düse, so oft als man wollte, hinter einander vorgenommen werden, oder man mochte das in dem Messingrohre enthaltene Knallgas durch den elektrischen Funken entzünden: niemals setzte sich die Detonation jenseits des Drahtbündels fort. Als aber die Zahl der Drähte bis auf 130 vermindert worden war, erfolgte unter denselben Umständen wie das vorige Mal und bei einer Pressung von $10\frac{1}{2}$ Zoll Wassersäule ein Rücktritt der Flamme und das Knallgas explodirte in dem Gasometer. Da diessmal eine grössere Quantität Gas in dem Gasometer noch vorräthig war als bei der vorigen Explosion, so waren die Wirkungen viel heftiger. Der Blechcylinder war aus dem hölzernen Fasse, in welchem er hing, herausgeworfen und in der Mitte seiner runden Fläche in fünf Falten fast ganz zusammengequetscht worden. Der Deckel war über die Hälfte der Randlöthung aufgesprengt. Die Wirkungen der Explosion waren daher fast genau so wie bei der oben beschriebenen zufälligen Explosion meines Knallgasgebläses. Sie sind nämlich, sofern das explodirende Gas mit Wasser gesperrt ist, bei weitem heftiger nach innen als nach aussen. Ohne Zweifel war nur der abgesprengte Deckel die Folge der ersten explodirenden Wirkung des explodirenden Gases; die Zusammenquetschung des Blechcylinders hingegen die Wirkung der nachfolgenden Atmosphären-Pressung, als Folge der Condensation des gebildeten Was-

*) Diese Messungen wurden mittelst eines sogenannten Wollemessers, von Voigtländer in Wien mit grosser Genauigkeit verfertigt, gemacht. Dieses treffliche Instrument empfiehlt sich sehr für solche Messungen. Mehrmals wiederholte Messungen desselben Drahtes zeigen durch ihre Präcision, wie sehr genaue Resultate bei nur einiger Uebung erhalten werden können. Durch Abwägen eines 10 Fuss langen Drahtes unter Wasser fand ich den Durchmesser gleich 0,01065, welches Resultat erst in der vierten Decimalstelle von dem Obigen abweicht.

rgases. Man sieht hieraus, dass selbst dann, wenn Explo-
lonen in dem Gasometer in unmittelbarer Nähe des Experi-
entators erfolgen, die Gefahr für denselben nicht so gross ist
s man wohl vermuthen möchte. Uebrigens wurde das Was-
er im Fasse, wie bei der Explosion des Knallgasgebläses, über
Fuss hoch geschleudert und das Fass etwas von seiner
telle verrückt.

Aehnliche Explosionen durch den elektrischen Funken her-
rzubringen, konnte, wegen augenblicklicher theilweiser Zer-
örung des Apparates, nicht versucht werden. Es wird diess
er bei Fortsetzung der Versuche geschehen. Uebrigens ist
ohl nicht zu zweifeln, dass der elektrische Funke unter glei-
en Umständen eine gleiche Wirkung hervorbringen werde.

Untersuchen wir nun die Umstände etwas näher, unter
lchen die beiden Explosionen in unserm Apparate erfolgten.
römt Knallgas durch einen Drahtbündel und wird es unmit-
bar vor demselben angezündet, so ist am wenigsten ein Rück-
tt der Flamme zu erwarten, selbst nicht, wenn die Pressung
nimmt und sogar eine Stagnation in der Strömung eintritt;
nn in diesem Falle werden, sofern die Mündung der Düse
hr eng ist, entweder gar keine oder doch nur schwache Dé-
nationen eintreten, weil keine locale Anhäufung von Knallgas
esseit des Drahtbündels stattfinden kann. So trat auch bei
len meinen Versuchen die Flamme nicht zurück, als bei der
nwendung des ersten Drahtbündels eine brennende Lampe un-
ittelbar vor denselben gestellt und die Pressung allmählig bis
ır völligen Stagnation der Gasströmung vermindert wurde.
efindet sich aber vor dem Drahtbündel noch ein Rohr, das
ch in eine gleich weite Mündung endigt und wird das aus-
römende Gas angezündet, so detonirt die ganze Menge des
dem Rohre enthaltenen Gases auf einmal und es erfolgt eine
chnelle Bewegung der Flamme oder des brennenden Gases
ach dem Drahtbündel hin. Diese Bewegung ist ungleich
chneller, als wenn man auch noch so schnell die Pressung
ufhebt oder gar einen negativen Druck, d. h. ein Saugen der
'lamme, bewirkt. Daher kann ein Drahtbündel in diesem Falle
och schützend wirken, während er nicht mehr schützend
rirkt, wenn das hindurch geströmte Gas vor demselben in ei-
em Rohre sich anhäuft und detonirt. Je länger dieses Rohr

mittlere Querschnitt eines Canals ergiebt sich hieraus nach
m Werthe zu 0,000085021 Q. Z. und nach diesem zu
0082322 Q. Z. Wir finden ihn also mehr als 1/4 grösser
oben beim ersten Drahtbündel. Berücksichtigen wir in-
, dass in der Mitte jenes ersten Drahtbündels dickere Drähte
n, zwischen welchen die Canäle grösser als zwischen den
ereh waren, so können in ihm leicht Canäle vorhanden
, die eben so gross und vielleicht noch grösser wie in
letzteren Drahtbündel waren. Wir können daher das Re-
t der Versuche mit dem ersten Drahtbündel nicht wohl als
n annehmen, sondern bleiben bei den Resultaten der Ver-
e mit dem Drahtbündel aus gleich dicken Drähten stehen.
st aber auch hier ist der Umstand wohl zu berücksichti-
dass der gefundene Querschnitt der Canäle, durch welche
Flamme noch brennend durchtrat, nur ein mittlerer ist; denn
egt in der Natur der Sache, dass 130 Drähte einen Raum
: symmetrisch anfüllen werden, der 170 und noch mehr
ite aufnehmen kann. Gewiss waren daher manche Canäle
Querschnitt grösser, andere kleiner als 0,000082 Q. Z.
Differenzen, welche zwischen der Wirklichkeit und der
anung stattfinden, haben jedoch einen um so geringeren
luss auf den in Rede stehenden Gegenstand, weil eines
ils es sich hier überhaupt nur um sehr geringe Grössen
lelt, und andern Theils die Sache vorzugsweise aus einem
:tischen Gesichtspuncte zu betrachten ist, d. h. die Mittel
ien zu lernen, welche man anzuwenden hat, um den Rück-
eines detonirenden Knallgases zu verhindern. Auch der
stand muss ins Auge gefasst werden, dass ein Drahtbündel
gen wenigen Detonationen widerstehen kann, nicht aber,
n sich diese Detonationen sehr oft wiederholen. Man be-
ft nämlich, dass durch jede Detonation das brennende Gas
lie Canäle hineingetrieben wird und dass daher die Tempe-
r der Drähte sich um so mehr erhöht, je öfter diese Deto-
onen sich folgen. Je heisser aber die Drähte werden, desto
iger können sie abkühlend auf die durchtretende Flamme
ken, bis es endlich zu einem Puncte kommt, wo die Flamme
ihrer unverminderten Temperatur durchtritt und die Fort-
ung der Verbrennung jenseit des Drahtbündels herbeiführt.
n deshalb geschah es auch, dass die beiden oben beschrie-

benen Explosionen erst nach mehreren Detonationen des Kn
gases in den Röhren vor dem Drahtbündel erfolgten.

Um für den in Rede stehenden praktischen Zweck ei
approximative numerische Elemente zu entwickeln, wollen
den mittleren Querschnitt der sämmtlichen Canäle berec
welche 140 Drähte übrig lassen, weil diese Zahl noch
kommen schützend wirkte. Der Querschnitt der sämmtl
Zwischenräume, welche 140 Drähte übrig lassen, ist nac
Messung mit dem Wollemesser 0,014458865 Q. Z. und
der specifischen Gewichtsbestimmung 0,013847065 Q. Z.
mittlere Querschnitt eines Canals ergiebt sich hieraus nach
nem Werthe zu 0,000076099 Q. Z. und nach diesem
0,000073264 Q. Z. Das Resultat ist also: Ein Quersch
eines Canals von 0,000073 bis 0,000076 Q. Z. wirkt für Kna
gas noch schützend; ein Querschnitt eines Canals von 0,0000
bis 0,000085 hingegen nicht mehr. Diese Weite der Car
in einem Drahtbündel darf also beim Knallgas nicht übersch
ten werden. Berühren sich je drei Drähte, deren Durchmes
0,01064 Zoll ist, unmittelbar, so schliessen sie ein sphärisc
Dreieck ein, dessen Inhalt 0,0000046 Q. Z. ist. Da diese Z
der 18te Theil von dem oben gefundenen mittleren Quersch
eines Canals ist, welcher noch vollkommene Sicherheit
währte, so ergiebt sich hieraus, dass, wenn Drähte von
bezeichneten Durchmesser einen Drahtbündel bilden, in welc
sich stets je drei Drähte einander unmittelbar berühren,
gegen Zurücktreten der Flamme unter den angegebenen U
ständen eine 18fache Sicherheit hat *).

Die Erfahrungen, welche durch die Versuche mit
Drahtbündeln gemacht wurden, klären, wie mir scheint,
Ursachen, welche die Explosion in meinem Knallgasgebl
herbeigeführt haben, hinlänglich auf. Da sogar ein Drahtbü
del aus 130 Drähten nicht mehr schützend wirkt, wenn ein
tonirendes Knallgas mit einer gewissen Geschwindigkeit du
denselben dringt, so ist klar, dass ein blosses Metallsieb un
diesen Umständen noch bei weitem weniger schützend wirk
könne. In dem Knallgasgebläse befand sich aber 5 Zoll

*) Es ist übrigens nicht zu übersehen, dass die Zwischenräu
zwischen den äussersten Drähten und der innern Wand der Gl
röhre um etwas grösser sein werden.

Mündung der Düse, woraus das Gas ausströmte, nur ein ches Metallsieb. Entzündete sich daher das in der Düse haltene Knallgas, so war die Geschwindigkeit dieser wenn ch nur 5 Zoll langen Gassäule, womit sie sich rückwärts wegte, gewiss gross genug, um die Flamme durch die Lö- r des Siebes durchschlüpfen zu lassen. War aber diess mal geschehen, so konnte das zweite 9 Zoll davon entfernte b um so weniger dem weitern Zurücktreten der Flamme halt thun, als diese zweite detonirende Gassäule wegen ih- grössern Länge mit einer noch grössern Geschwindigkeit kwärts treten musste. Wie wenig, ja ich möchte sagen nicht, schützend Metallsiebe oder Drahtnetze in solchen len wirken, haben directe Versuche dargethan. In dem n beschriebenen Apparate war nämlich 1 Zoll von der Mün- g der Düse entfernt ebenfalls ein Metallsieb angebracht. lange als mit hinreichender Pressung das Knallgas aus- ömte, so dass es vor der Mündung in continuirlicher Flamme nnte, fand kein Durchtreten derselben durch das Sieb statt; aber die Pressung so weit vermindert wurde, dass das aus- mende Gas bei vorgestellter brennender Lampe nur mit ein- nen Detonationen verbrannte, konnte man das Durchtreten Flamme sehr deutlich erkennen, wenn man die Röhre hin- dem Siebe mit der Hand berührte. Nach jeder Detonation värmte sich nämlich die Röhre und diess nahm bei öfterer iederholung so sehr zu, dass man sie nicht mehr mit der nd berühren konnte. Schraubte man die Düse ab und stellte n die brennende Lampe unmittelbar vor das Sieb, so wurde selbe durch die hinter demselben stattfindenden Detonationen ausgeschleudert. Dasselbe geschah, als statt des Siebes Drahtnetz, wie es zu den Sicherheitslampen gebraucht wird, gesetzt wurde.

Diese Erfahrungen zeigen, dass, wenn man gegen die fälligkeiten beim Gebrauche des Knallgasgebläses völlig ge- hert sein will, weder von Metallsieben noch von Drahtnetzen e genügende Anwendung gemacht werden könne. Dagegen nen Drahtbündel eine vollkommene Sicherheit gewähren, nn man das berücksichtigt, was ich oben hierüber bemerkt be. Eben dieses fordert auch, dass der Drahtbündel so nahe e möglich hinter die Mündung der Düse gelegt werde; denn

in diesem Falle, wo sich vor demselben wenig oder gar kein Knallgas anhäufen kann, können, sofern die Pressung, womit das Gas strömt, nur etwas stark ist (wenigstens 12 Zoll Wassersäule), keine Detonationen stattfinden, und nur diese können möglicherweise ein Durchtreten der Flamme durch den Drahtbündel verursachen.

Wenn diese Mittheilungen etwas zu ausführlich geworden sind, so möge es der Umstand entschuldigen, dass der Gegenstand auch in anderen praktischen Beziehungen von Interesse ist. Man kennt die Unglücksfälle, welche hier und da Explosionen in Gasbeleuchtungs-Röhren verursacht haben und die wahrscheinlich dadurch entstanden sind, dass sich auf irgend eine Weise atmosphärische Luft dem brennbaren Gase beigemengt hat. Durch Drahtbündel, welche nahe an den Ausströmungs-Mündungen in die Röhren eingelegt werden, lassen sich solche Explosionen vollständig verhüten. Da 140 Drähte von 0,01 Zoll Dicke und 4 ½ Zoll Länge bei dem explosivsten Gase schützend unter Umständen wirkten, wie sie bei den Gasbeleuchtungs-Röhren kaum vorkommen können, so wird ein solcher Drahtbündel, wenn der Durchmesser der Röhre 0,183 Zoll ist, vollkommene Sicherheit gewähren. In diesem Drahtbündel verhält sich der Querschnitt der 140 Drähte zu dem Querschnitt der Zwischenräume, welche sie lassen, wie 0,0124418 : 0,0138470. Nimmt man des einfacheren Verhältnisses wegen den Querschnitt der Drähte eben so gross als den der Zwischenräume, wobei die Sicherheit noch grösser wird, so ist die Zahl der Drähte 150.

Angenommen, der Durchmesser einer Gasbeleuchtungs-Röhre oder der Hahnöffnung sei δ Zoll, so muss derselbe an der Stelle, wo ein Drahtbündel von 150 Drähten eingelegt werden soll, $\delta\sqrt{2} = 1{,}4142136 \,.\, \delta$ werden, wenn die sämmtlichen Zwischenräume so gross sein sollen wie der Querschnitt der Hahnöffnung. Die Zahl der Drähte, welche in diese erweiterte Stelle der Röhre einzulegen sind, ist $\frac{2\,\delta^2}{0^2{,}183} \,.\, 150 = 8958\ \delta^2$ *). Da indess die Gasströmung durch einen solchen Drahtbündel, d. h. durch so viele enge Canäle, langsamer er-

*) 0,183 Zoll ist nämlich der Durchmesser meiner Glasröhre, in welche der Drahtbündel eingelegt wurde.

folgen wird, bei übrigens gleicher Pressung, als durch einen einzigen Canal, dessen Querschnitt gleich ist dem der sämmtlichen Canäle, so hat man bei der Anwendung in der Gasbeleuchtung entweder die Pressung oder die Zahl der Canäle zu vermehren, um dieselbe Gasströmung zu erreichen. Koch's Tabellen *) werden hierzu wohl die nöthigen Elemente liefern, wenn man nicht vorzieht, der eigenthümlichen Verhältnisse wegen eigene Versuche deshalb anzustellen.

Ich kann das, was ich in Beziehung auf die Sicherung vor gefährlichen Explosionen bei der Gasbeleuchtung, wenn die Röhren Knallluft enthalten, bemerkt habe, nur als eine vorläufige Andeutung betrachten, da ich die Absicht habe, mit diesem brennbaren Gase bei der Fortsetzung meiner Versuche besonders zu experimentiren.

Schliesslich komme ich nochmals zur Davy'schen Sicherheitslampe zurück. Wenn es wohl keinem Zweifel unterliegen möchte, dass die Wirkung schützender Drahtbündel keine andere sein könne, als die Abkühlung der durch die engen Canäle derselben dringenden Flammen durch die Drähte, so möchte dieses Princip schwerlich eine allgemein gültige Anwendung auf Davy's Lampe finden. Wenn eine schnell strömende Flamme durch einen 4 $1/2$ Zoll langen Drahtbündel zu dringen und jenseits die Verbrennung fortzusetzen vermag, so kann kein Drahtnetz gedacht werden, welches eine eben so schnell strömende Flamme zurückzuhalten im Stande wäre. Nehmen wir an, die schützende Wirkung der Maschen der Drahtnetze stehe im umgekehrten Verhältnisse ihres Durchmessers, und der Durchmesser einer Masche eines gewöhnlichen Drahtnetzes sei 0,025 Zoll, so würde schon ein Querschnitt jenes Drahtbündels von der Drahtdicke der Sicherheitslampe ($1/60$ Zoll) eine dreimal so grosse Sicherheit gewähren wie eine solche Masche. Ein 4 $1/2$ Zoll langer Drahtbündel muss ferner so viel wirken wie 270 hinter einander liegende Drahtnetze. Die Wirkung eines Canals zwischen drei Drähten muss also 810 Mal so gross gedacht werden wie die einer Masche eines Drahtnetzes, d. h.

*) Versuche und Beobachtungen über die Geschwindigkeit und Quantität verdichteter atmosphärischer Luft, welche aus Oeffnungen von verschiedener Construction und durch Röhren ausströmt u. s. w. Göttingen 1824.

das Durchdringen der Flamme durch ein Drahtnetz, dessen Maschen 0,025 Zoll Durchmesser haben, wird 810 Mal leichter erfolgen als durch einen Canal von eben angegebener Grösse.

Wenn auch meine Versuche mit dem explosivsten Gase angestellt wurden und die brennbare Grubenluft die am mindesten entzündliche unter allen bekannten Gasarten ist und nicht mit reinem Sauerstoffgas, sondern mit atmosphärischer Luft gemengt ist, so ist sie doch nicht in dem Verhältnisse weniger entzündlich als ein Drahtnetz leichter den Durchgang der Flamme verstattet wie ein Drahtbündel. Ich denke mir die eigentliche Wirkung der Davy'schen Sicherheitslampe ungefähr in folgender Art.

Bei einer offenen brennenden Lampe zerstreuen sich schnell die Producte der Verbrennung, das Kohlensäuregas, das Wassergas und die ihres Sauerstoffes zum Theil beraubte atmosphärische Luft. Wird aber die Lampe mit einem Drahtnetze bedeckt, so wird die schnelle Zerstreuung durch diese partielle Einschliessung beschränkt. Diese Beschränkung kann aber nicht in dem Grade wirken, dass sie das Fortbrennen der Lampe hindert; denn die Hitze dehnt die gasförmigen Producte der Verbrennung aus, sie steigen in die Höhe und bewirken so den Zutritt frischer atmosphärischer Luft durch die Maschen des Drahtnetzes, und mithin das Fortbrennen. Führt nun die eintretende atmosphärische Luft brennbare Grubenluft mit sich, so wird diese zugleich mit den brennbaren Gasarten aus dem Oel verbrennen, die Flamme der Lampe vergrössern und eine grössere Absorption des Sauerstoffgases bewirken. Die Producte der Verbrennung sind also unter diesen Umständen ärmer an Sauerstoffgas als wenn die zutretende atmosphärische Luft frei von brennbarer Grubenluft ist. Je mehr das Brennen der Lampe durch den Zutritt des brennbaren Grubengases gesteigert wird, desto rascher ist die Strömung der Producte der Verbrennung nach oben und desto rascher tritt die atmosphärische Luft nach. Soll nun eine Fortsetzung der Verbrennung der schlagenden Wetter, welche das Brennen der Lampe unterhalten, von innen nach aussen als möglich gedacht werden, so müsste eine Luftströmung in umgekehrter Richtung, d. i. von innen nach aussen erfolgen. Hat aber jene Strömung von aussen nach innen die Oberhand, oder mit anderen Worten,

römen die schlagenden Wetter schneller von aussen nach in-
n als die Flamme von innen nach aussen zu dringen strebt,
 kann das Brennen von innen nach aussen nicht fortgepflanzt
erden. Unter diesen Umständen kann also, so lange als der
rmale Luftzug nicht gestört wird, keine Entzündung der
hlagenden Wetter ausserhalb des Drahtnetzes als möglich ge-
cht werden. Im obern Theile der Lampe kann die Fort-
anzung der Verbrennung nach aussen noch weniger stattfin-
n, denn der obere Theil der Flamme ist stets umgeben von
n gasförmigen Producten der Verbrennung, und diese Um-
illung bildet gleichsam eine Scheidewand zwischen der Flamme
id den ausserhalb des Drahtnetzes befindlichen schlagenden
'ettern. Und gesetzt auch, der äussere Theil dieser Hülle
engt sich etwas mit den schlagenden Wettern, so ist doch
e Menge der das Verbrennen hindernden Gasarten zu gross,
s dass es zum wirklichen Verbrennen des beitretenden brenn-
ren Grubengases kommen könnte. Die Menge der das Ver-
ennen hindernden Gasarten ist natürlich um so grösser, je
ehr in der einströmenden atmosphärischen Luft brennbares
ubengas enthalten ist, d. h. die Producte der Verbrennung
id um so ärmer an Sauerstoffgas, je mehr, bis zu einem ge-
issen Puncte, brennbares Grubengas der atmosphärischen Luft
igemengt ist.

Die Erfahrungen, welche in den Steinkohlengruben des
eussischen Staats, seit der Einführung der Sicherheitslampe,
macht worden sind, sprechen sehr zu Gunsten dieser An-
chten. Der Berggeschworne Heyn, welcher schon 1817
ersuche mit der Sicherheitslampe im Märkischen Bergbezirke
stellte, berichtet, dass sich die Flamme der unter die Firste
ehaltenen Lampe mit grosser Geschwindigkeit verlängerte und
s zum Deckel des Drahtcylinders empor loderte. Zugleich
urde die obere Hälfte des Cylinders mit einem blauen biswei-
n ins Grüne spielenden Feuer angefüllt. In der Mitte war
e Flamme sehr dünn und ziemlich hellgelb, nahe am Dochte
ınkelroth und nach der Spitze hin röthlich und überhaupt
ınkler. Nach Verlauf von ungefähr 5 bis 6 Minuten ver-
hwand das blaue Feuer, die Flamme wurde nach und nach
einer und kehrte endlich zu ihrem vorigen Zustande zurück,
ım Beweise, dass die schlagenden Wetter sich durch die

Flamme verzehrt hatten. Diese Erscheinungen zeigen sehr deutlich, dass die Verbrennung des Oel- und Grubengases nahe am Dochte wegen beschränkten Zutritts der Luft unvollkommen war; denn die dunkelrothe Färbung der Flamme daselbst rührte ohne Zweifel von ausgeschiedenem, aber nicht verbrennendem Kohlenstoff her. Sie zeigen aber, dass die Verbrennung in der Mitte durch den ungehinderten Zutritt der Luft vollkommener von Statten ging; die Flamme war daselbst wahrscheinlich von einem wenig leuchtenden Mantel umgeben, welcher der Beobachtung entging und weshalb sie sehr dünn erschien. Atmosphärische Luft schien endlich nicht in genugsamer Menge hinzu zu treten, um den Kohlenstoff zu vollständiger Verbrennung zu bringen, weshalb die Spitze der Flamme röthlich war.

In dem Waldenburger Steinkohlen-Reviere in Schlesien bemerkte man einen stinkenden und heftiges Kopfweh verursachenden Qualm, wenn die schlagenden Wetter stark wurden, und der ganze Drahtcylinder voll Feuer sich zeigte und erglühte. Diess scheint anzudeuten, dass unter solchen Umständen, wo fast nur das Grubengas verbrennt, der grösste Theil des Oeles unverbrannt entweicht und so den Qualm erzeugt. In solchen Fällen möchte auch die schnellste Luftströmung diesen Uebelstand nicht beseitigen, weil, wenn einmal das brennbare Grubengas die Oberhand gewinnt, eine schnellere Luftströmung nur einen grössern Zutritt derselben veranlasst und das Sauerstoffgas kaum zu seiner Verbrennung hinreicht. Beträgt z. B. das brennbare Grubengas, unter der Voraussetzung, dass es Kohlenwasserstoffgas sei, $\frac{1}{11}$ der ganzen Luftmenge, so reicht das darin enthaltene Sauerstoffgas gerade hin, das brennbare Gas zu verbrennen, und es bleibt dann kein Sauerstoffgas für die Verbrennung des Oeles mehr übrig, sondern das durch die Grubengas-Flamme erhitzte und zersetzte Oel entweicht unverbrannt und bildet den Qualm. Dieser Qualm ist ein Uebel und nicht selten hört man Bergleute darüber klagen.

In allen mir zugekommenen Berichten wird keiner Detonationen innerhalb des Drahtnetzes erwähnt; nur einer spricht von kleinen Entzündungen. Betrachtet man die Sache vom theoretischen Standpuncte, so muss man erwarten, dass die durch das Drahtnetz einziehenden schlagenden Wetter durch

die Maschen gleichsam in einzelne Gas-Prismen zertheilt werden, wovon jedes als für sich allein vorkommend gedacht werden kann. Verbrennt nun das Grubengas innerhalb der Drahtnetze ohne Detonationen und erleidet die Luftströmung von aussen nach innen keine Störung, so ist eben so wenig eine Fortpflanzung der Verbrennung von innen nach aussen zu befürchten, als beim ruhigen Ausströmen des Knallgases aus der Oeffnung der Düse ein Rücktritt der Flamme erfolgt, selbst wenn keine schützenden Maassregeln getroffen werden. Und wenn endlich die Flamme mit geringer Geschwindigkeit durch irgend eine Bewegung an das Drahtnetz anschlägt, so ist wohl zu erwarten, dass unter solchen Umständen das Drahtnetz im Stande ist, die Flamme so weit abzukühlen, dass sich die Verbrennung des ohnehin schwer entzündlichen und, wohl wenigstens in ungünstigen Verhältnissen zur Entzündung, der atmosphärischen Luft beigemengten Grubengases nicht fortpflanzen kann.

In den gewöhnlichen Fällen sind die Umstände, welche sonst dem Bergmanne Gefahr drohen, beim Gebrauche der Sicherheitslampe sehr günstig. Er zündet sie ausserhalb der Grube oder an Orten an, wo keine schlagenden Wetter sich befinden. Die Luftströmung von aussen nach innen ist nun eingeleitet. Indem er sich nach und nach den schlagenden Wettern nähert, strömt allmählig brennbares Grubengas mit der atmosphärischen Luft ein und die Flamme vergrössert sich. Es erfolgt aber keine Detonation, weil das der atmosphärischen Luft sich beimengende Grubengas zuerst in den kleinsten Mengen zutritt und sich allmählig vermehrt, so wie sich der Bergmann der Quelle des aus Spalten ausströmenden Gases nähert. Nimmt das Grubengas sehr überhand, so hört das Verbrennen ganz auf und die Lampe löscht aus, oder der Bergmann wird durch die zunehmende Beschwerlichkeit des Athmens ohnehin zur Rückkehr veranlasst. Nach Davy soll die Lampe erlöschen, wenn die Menge des brennbaren Gases bis auf $\frac{1}{3}$ steigt; in diesem Gemenge kann jedoch das Athmen nicht mehr stattfinden. Der meisten Gefahr ist der Bergmann, wie ich schon oben bemerkt habe, ausgesetzt, wenn er einen Durchhieb nach Oerfern macht, die mit schlagenden Wettern gefüllt sind. Häufig möchte jedoch, und wenn die Luftströmung sehr stark ist,

durch plötzlich erfolgendes Auslöschen der Flamme der Bergmann auch in diesem Falle der Gefahr entgehen.

Noch einige andere schützende Wirkungen des Drahtnetzes in der Sicherheitslampe sind darin zu suchen, dass das durch Verbrennen des Oeles und des Grubengases erzeugte Wasser innerhalb des erhitzten Netzes gasförmig bleibt und so die Hülle der das Verbrennen nicht unterhaltenden Gasarten vergrössert. Da bekanntlich selbst dann, wenn Oel bei niedriger Temperatur oder bei nicht hinlänglichem Luftzutritt verbrennt, der Wasserstoff vor dem Kohlenstoff verbrennt, so ist unter allen Umständen das durch das Verbrennen des Wasserstoffes erzeugte Wasser ein sehr bedeutender Bestandtheil in den gasförmigen Producten der Verbrennung. Ist ferner das Netz erhitzt, so befördert es, wie ein erhitzter Kamin, den Luftzug und führt also die in dem Obigen aus einander gesetzten Bedingungen der schützenden Wirkungen der Davy'schen Lampe herbei, und zwar um so mehr, je heisser es ist. Beide Wirkungen werden aufgehoben, wenn nach Davy's Vorschlage der obere Deckel des Netzes zu Zeiten mit etwas Wasser bespritzt und dadurch abgekühlt wird. Uebrigens hat man auch dem andern Vorschlage Davy's, über das obere Ende des Cylinders noch eine Netzkappe zu stellen, damit auch dann die Gefahr vermieden wird, wenn die erste Bedeckung durchbrennen sollte, den Vorzug gegeben. Mit Beibehaltung dieser Vorrichtung scheint es jedoch zweckmässig, den Drahtcylinder so hoch zu machen als es nur immer angeht, ohne dass er beim Gebrauche unbeholfen wird.

Sind diese Ansichten über die Theorie von Davy's Lampe die richtigen, so werden sich alle möglicher Weise an derselben noch anzubringenden Verbesserungen einzig und allein darauf reduciren, sie so zu construiren, dass der möglichst stärkste Luftzug in ihr stattfinde und dass man Detonationen zu vermeiden suchen müsse, welche bei plötzlichen Strömungen von schlagenden Wettern entstehen können. Meine darauf gerichteten weiteren Versuche werden durch diesen Gesichtspunct geleitet werden.

Resultate der vorstehenden Abhandlung.

1) Die Wirkungen der Explosionen grösserer Quantitäten

Knallgas, welche mit Wasser gesperrt sind, sind von doppelter Art, zuerst expandirend nach aussen und dann in Folge des Atmosphären-Drucks pressend nach innen.

2) Kein Drahtnetz oder Metallsieb ist im Stande, eine mit Schnelligkeit strömende Flamme von Knallgas aufzuhalten.

3) Selbst ein Drahtbündel aus 130 Drähten von 0,01 Zoll Durchmesser und 4 $1/_2$ Zoll Länge, deren einzelne Zwischenräume einen mittlern Querschnitt von 0,00008 Quadratzoll haben, lässt eine stark strömende Flamme durch sich hindurch.

4) Durch einen Drahtbündel aus 140 Drähten, deren einzelne Zwischenräume einen mittlern Querschnitt von 0,00007 Quadratzoll haben, tritt die Flamme nicht hindurch.

5) Stehen je drei Drähte von dem angegebenen Durchmesser in vollkommner Berührung, so ist eine 18fache Sicherheit gegeben.

6) Vollkommen schützend können Drahtbündel in Knallgasgebläsen nur dann wirken, wenn sie so nahe wie möglich hinter der Gasausströmung angebracht werden.

7) Auf gleiche Weise können auch Drahtbündel bei Gasbeleuchtungs-Anstalten schützend wirken.

8) Die Wirkung von Davy's Sicherheitslampe kann nicht dem Abkühlungs-Vermögen der Drahtnetze zugeschrieben, sondern sie muss in anderen Verhältnissen gesucht werden.

9) Vermehrung des Luftzuges in dieser Lampe und Verhütung von Detonationen innerhalb des Drahtnetzes scheinen die wesentlichen Verbesserungen zu sein, welche an ihr anzubringen sind.

10) Unter den gewöhnlichen Umständen ist diese Lampe ein vortreffliches Sicherungsmittel gegen Explosionen in schlagenden Wettern; es können aber ungewöhnliche Umstände eintreten, wo sie nicht mehr schützend wirkt.

XXIX.

Wirkung der Gährung auf ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

Von

Theodor de Saussure.

(Bibliothèque universelle de Genève, No. 26. Februar 1838. S. 380.)

§. 1. Bekanntlich beläuft sich die Menge von Wasserstoffgas, welche in unsrer Atmosphäre enthalten sein kann, nicht auf ein Tausendtheil ihres Volumens. Die Seltenheit der Substanzen, welche die Verbindung dieses Gases mit dem Sauerstoffe bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft bewirken, und die Zubereitungen, welche sie erfordern, zeigen, dass man durch diese das Verschwinden des Wasserstoffes nicht erklären kann, welcher durch die Zersetzung der organischen Substanzen beständig der atmosphärischen Luft zugeführt wird. Der elektrische Funke bei den Gewittern und die Entzündung einiger Brennmaterialien scheinen nicht hinzureichen, um diese Vernichtung unausgesetzt zu bewirken. Es wird sich ergeben, dass dieselbe grossentheils durch die Gährung der durchgängig auf der Oberfläche des Bodens verbreiteten organischen Substanzen bewirkt werde, selbst wenn sie wegen ihres kleinen Volumens und der langsamen Wirkung keine Erhöhung der Temperatur zeigen.

Bei diesen Beobachtungen müssen zwei Fälle unterschieden werden, welche ich mit aller Sorgfalt vergleichen werde; einmal der, unter welchem die Gase zu allen Theilen des gährenden Körpers leicht zutreten können; ich will ihn vollständige Berührung nennen; dann der, welchen ich unvollständige Berührung nenne, findet statt, wenn die Zusammenhäufung des gährenden Körpers oder Bedeckung mit Wasser der Wirkung der Gase zum Theil Hindernisse entgegensetzt.

Die der Gährung fähigen Körper, welche ich versucht habe und die im Zustande eines Teiges sich befanden, hatten ungefähr das Volumen einer kleinen Nuss. Sie wurden in 200 Cubikcentimeter Gas gebracht, welches in einem umgestürzten Kolben enthalten war, der einen weiten in Quecksilber tauchenden Hals hatte. Dieses Metall trat in das Innere des Halses

hein und liess die Veränderungen des Gasvolumens bis fast uf einen halben Cubikcentimeter beurtheilen. Diese Verände- ungen werde ich mit den auf Temperatur und Druck bezüg- chen Correctionen angeben. Ich hätte durch Verlängerung er Operationen noch deutlichere Veränderungen des Volumens rhalten können; um aber eine grössere Genauigkeit in die Be- timmungen zu bringen, beschränkte ich sie blos auf diejeni- en, welche in dem Halse der Retorte gemessen werden konn- n. Alle Bemerkungen, denen keine weiteren umständliche- en Angaben oder Ausnahmen beigefügt sind, beziehen sich auf lie vorhergehenden Anordnungen.

§. 2. *Gährung in reinem Wasserstoffgas.*

Die Körper, mit denen ich Versuche angestellt habe, und die bei vollkommener und unvollkommener Berührung mit rei- nem Wasserstoffgas gährten, gingen keine Verbindung mit demselben ein und bewirkten keine Volumenverminderung, welche angeführt zu werden verdient, oder die das Volumen dieser Körper überstiegen hätte; sie vermehrten aber diese At- mosphäre beträchtlich, indem sie kohlensaures Gas und oft Wasserstoffgas erzeugten.

§. 3. *Gährung in der Mischung des Sauerstoff- und Wasserstoffgases.*

Wenn die Gährung in einem verschlossenen Gefässe unter vollständiger Berührung einer Mischung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas *) vorgenommen wird, in welche eins von bei- den zum wenigsten zu einem Fünftel eingeht, so erleidet der Wasserstoff im Allgemeinen keine Verminderung. Ein Beispiel für dieses Resultat habe ich in meiner Abhandlung über die Ver- änderung der Luft durch das Keimen und Gähren gegeben **), ich hatte aber dabei anzugeben unterlassen, dass diese Bemer- kung sich auf die vollständige Berührung bezieht.

Bei der unvollständigen Berührung oder unter Wasser werden die beiden Gase condensirt. Ich füge hier Beispiele für beide Fälle bei.

*) Der Sauerstoff wurde aus chlorsaurem Kali, der Wasserstoff durch Auflösung von Zink in Schwefelsäure bereitet.

**) S. dieses Journal. Bd. 3. 123.

A. Versuch mit Erbsen. Vier Erbsen, welche ein Grm. wogen, wurden ihrer Keimkraft beraubt und in Gährung versetzt, indem sie mit ihrem vierfachen Gewichte Wasser unter einen mit Quecksilber angefüllten Recipienten gebracht wurden, bis sie darin ungefähr zehn Cubikcentimeter entwickelt hatten. Diese Erbsen, welche nunmehr zwei Grm. wogen, wurden an einen gekrümmten Platindraht*) gereiht und auf diese Weise in dem die Gase enthaltenden Bauche des Kolbens aufgehängt. Sie blieben acht Tage darin bei einer Temperatur von fast 21° C.

Die Atmosphäre der Erbsen enthielt:

Vor dem Versuche.			Nach dem Versuche.		
Wasserstoffgas	99,1	Cubikc.	Wasserstoffgas	99,2	Cubikc.
Sauerstoffgas	97,3	„	Kohlensäure	83,4	„
Stickstoffgas	3,7	„	Sauerstoffgas	11,3	„
	200,1	Cubikc.	Stickstoffgas	3,4	„
				197,3	Cubikc.

B. Während derselben Zeit erhielt ich ein sehr verschiedenes Resultat in einem Apparate, der eben so wie der vorige eingerichtet war, worin aber die Erbsen der vollständigen Berührung ihrer Atmosphäre nicht ausgesetzt waren, weil sie sich in vier Grammen Wasser eingetaucht befanden.

Die Retorte enthielt:

Vor dem Versuche.			Nach dem Versuche.		
Wasserstoffgas	95,3	Cubikc.	Wasserstoffgas	69,8	Cubikc.
Sauerstoffgas	92,6	„	Sauerstoffgas	48,4	„
Stickstoffgas	5,1	„	Kohlensäure	35,4	„
	193	Cubikc.	Stickstoffgas	5,5	„
				159,1	Cubikc.

Bei der Operation A nahm das Wasserstoffgas nicht ab das Sauerstoffgas, welches verschwand, wurde in ein fast gleiches Volumen Kohlensäure verwandelt. Bei der Operation B verminderte sich die Atmosphäre um 34 Cubikcentimeter, die Verminderung des Wasserstoffgases betrug 25,5 Cubikcentimeter, das Verschwinden des Sauerstoffgases überstieg bei weitem die Erzeugung von Kohlensäure. Die Volumenverminderung begann zwei Tage nach Anfang des Versuches.

C. Versuch mit Weizen. Ein und zwanzig Weizenkörner, die ein Gramm wogen, wurden nach dem bei den Erb-

*) Das Platin und Quecksilber haben auf die allgemeinen Resultate, mit denen ich mich beschäftige, keinen Einfluss.

n beschriebenen Verfahren in Gährung *) versetzt, sie wur-
n darauf an einen Platindraht gereiht, so dass sie eine Schnur
ldeten, die acht Tage lang bei einer Temperatur von 16° in
ner Atmosphäre aufgehängt wurde, welche aus gleichen Thei-
n Sauerstoff und Wasserstoff bestand. Sie änderten das Vo-
men derselben nicht, condensirten keinen Wasserstoff und
achten 40,5 Cubikcentimeter Sauerstoff zum Verschwinden,
elche durch dasselbe Volumen Kohlensäure ersetzt wurden.

D. Bei der folgenden Operation, welche bei unvollstän-
iger Berührung der Gase angestellt wurde und deren Resul-
t dem vorher erhaltenen entgegengesetzt ist, wurden ein und
wanzig in Gährung befindliche Weizenkörner in ein rundes
eutelchen aus Gaze gebracht. Dieses Beutelchen, welches 2,4
rammen wog und einen Raum von 2,25 Cucikcentimeter mit
em Wasser, womit es benetzt war, einnahm, wurde, ohne es
nterzutauchen, in einer Atmosphäre aufgehängt, die gleiche
usammensetzung mit der vorigen hatte. In acht Tagen er-
itt sie bei 16° Temperatur eine Verminderung von 29,2 Cu-
ikcentimeter, welche vor dem Verschwinden von 19,6 Cu-
ikcentimeter Wasserstoff, 42,6 Cubikcentimeter Sauerstoff und
er Erzeugung von 33 Cubikcentimeter Kohlensäure herrührte.
Die Verdichtung wurde zwei Tage nach Beginn des Versu-
ches merklich und sie dauerte mehrere Wochen bei demselben
Weizen fort, wobei die Gase erneuert wurden. Sie konnte
bei einer Temperatur von 10° bemerkt werden und fand noch
statt, wenn die Menge des in dem Beutelchen befindlichen
Weizens um die Hälfte vermindert wurde. Dieses war aus
0,12 Grammen dicht gewebter Gaze **) verfertigt, welche zwei

*) Die zehn Cubikcentimeter Gas, welche dieser ganz vortreff-
liche Weizen bei seiner vorläufigen Gährung entwickelte, enthiel-
ten ungefähr ein Drittel Wasserstoffgas. Dieselben Weizen- und
Gerstesorten können je nach der Beschaffenheit der Ernte Was-
serstoff bei ihrer Gährung entwickeln oder nicht. Diejenigen Sor-
ten, welche ich früher angewendet habe (S. die oben angeführte Ab-
handlung), erzeugten nur Kohlensäure. Dieser Mangel entzog ih-
nen nicht das Vermögen, die Mischung des Wasserstoff- und Sauer-
stoffgases bei einer unvollständigen Berührung zu verdichten.

**) Ich will später die Wirkung der Gährung dieser Hülle auf
die Mischung des Wasserstoff- und Sauerstoffgases angeben. In
diesem Falle ist die Gährung der Gaze unmerklich.

oder drei Löcher auf einem Millimeter enthielt. Da die cher weit grösser sind als bei gewissen Tüllen, so ist Verdichtung nicht so merklich. Sie wird nicht bewirkt, man die Körnerreihe, von der ich bei Versuch C gespro habe, in ein einfaches Etui oder einen Ueberzug aus dicht webter Gaze einschliesst. In diesem letztern Falle findet Zusammenhäufung statt, das Sauerstoffgas hat freien Z zu den Körnern und die Berührung kann als vollständig trachtet werden.

E. Versuch mit Heideerde. Die angefeuchteten musarten, welche sich zum Anbaue der meisten Pflanzen nen, erleiden eine langsame Gährung. Diese Wirkung gewöhnlich nicht bemerkt, wenn sie in eine grössere M Wasser eingetaucht sind als diejenige ist, welche sie Abtropfen zurückhalten können, weil die geringe Menge die sie erzeugen, von dem überschüssigen Wasser abso wird. Wenn aber nur so viel oder noch weniger Flüssi vorhanden ist als sie zurückhalten können, so bildet nachdem der Teig in den luftleeren Raum gebracht und in nen mit Quecksilber angefüllten Recipienten eingeschlo wurde, reine oder mit brennbarem Gase gemischte Kohlens

Zwei Grammen Heideerde von Meudon *) wurden mit Grammen Wasser gemischt, welches die zu ihrer Sättigung forderliche Menge Wasser ist. Dieser Teig, welcher nach dem Anfeuchten an den Bauch des Kolbens anhing dabei eine grosse Oberfläche darbot, wurde acht Tage lang

*) Die bei den von mir angestellten Versuchen angewend Dammerden wurden durch Löcher von anderthalb Millimete Durchmesser gesiebt. Die gesiebte Dammerde von Meudon bra mit den Säuren nicht auf, enthielt 0,22 organische Substanz liess nach ihrer Verbrennung einen Rückstand, welcher haupts lich aus eisenhaltigem Kieselsande bestand. Hundert sechs und d sig Grammen Teig von dieser Erde dem luftleeren Raume au setzt und unter einen mit Quecksilber angefüllten Recipienten bracht, entwickelten nur Kohlensäure. Diese zeigte sich scho den ersten Tagen und ihre Menge belief sich nach Verlauf von zehn Monaten auf 74,5 Cubikcentimeter. Der Teig, welche Anfange auf die Reactionspapiere keine Wirkung hatte, wurde, abhängig von der Kohlensäure, sauer, indem er ganz deutlich sigsäure bildete. Er gab nach dieser Gährung einen übeln Ge von sich und lieferte mehr Extractivstoff als vor seiner Ve derung.

llständigen Berührung der detonirenden Mischung*) ausgetzt. Die Gase wurden dadurch nicht verdichtet, 7,5 Cukcentimeter Sauerstoff verschwanden und wurden durch ein eiches Volumen Kohlensäure ersetzt.

F. Die nämliche Menge Teig von dieser Erde wurde ur unvollständigen Berührung) in dem Beutelchen aus Gaze den Bauch des Kolbens eingeschlossen, welcher die explorende Mischung enthielt. In acht Tagen erzeugte sich darin ei einer Temperatur von 12° eine Verminderung von 25,3 bikcentimeter, welche von dem Verschwinden von 17,3 Cukcentimeter Wasserstoff, von 11,8 Cubikcentimeter Sauerstoff d von der Bildung von 3,8 Cubikcentimeter Kohlensäure rrührte. Die Verminderung wurde zwei Tage nach Anfang s Versuches bemerklich.

G. Derselbe Versuch wurde modificirt, indem ein dem rigen ähnliches Beutelchen mit Dammerde in ein Gemenge n vier Volumen atmosphärischer Luft mit einem Volumen asserstoff eingeschlossen wurde. Diese nur wenig Sauerstoff thaltende Atmosphäre erlitt in acht Tagen eine Verminderung n 12 Cubikcentimeter, welche von dem Verschwinden von 6 Cubikcentimeter Wasserstoff, von 14 Cubikcentimeter Sauerff und von der Erzeugung von 11,7 Cubikcentimeter Kohsäure herrührte. Diese Verminderung, welche drei Tage ich Anfang des Versuches bemerklich wurde, erfolgte bei ner Temperatur von 21°.

H. Die Verdichtung des explodirenden Gemenges erfolgte ne Dazwischenkunft der Gaze, wenn die Erde in Wasser geucht wurde. Zu diesem Behufe wurden sechs Grammen Teig von rde in eine Röhre von dünnem Glase gebracht, die an ihren nden 16 Millimeter im Durchmesser und in der Höhe hatte. iese Röhre, durch das im Halse des Kolbens befindliche Queckber gebracht, wurde darin mit einer Schicht Wasser von 4 Millimeter Dicke bedeckt. Nach Verlauf eines Monates hatte as explodirende Gemenge bei einer Temperatur von 16° eine erminderung von 19,7 Cubikcentimeter erlitten, welche von er Vernichtung von 15,8 Cubikcentimeter Wasserstoff, von

*) Dieser Ausdruck, so wie der, explodirende Mischung, zeien eine Atmosphäre an, welche aus zwei Volumen Wasserstoff d einem Volumen Sauerstoff besteht.

12,5 Cubikcentimeter Sauerstoff und von der Erzeugung 8,6 Kubikcentimeter Kohlensäure herrührte.*)

h. Alle mit der Erde von Meudon erhaltenen Resu wurden durch die Heideerde von la Chapelle-en-Serval was langsamer erzeugt. 100 Theile dieser nicht aufbrause Erde wurden mit 63 Theilen Wasser gesättigt. Sie ent 0,11 organische Substanz und liess nach dem Verbrennen nen Rückstand, von dem 100 Theile nur $3\frac{1}{2}$ andre Subs zen als reine Kieselerde enthielten.

I. Versuch mit einer Ackererde. Diese mittelmä fruchtbare Erde war seit mehreren Jahren nicht gedüngt w den. Sie ist im trocknen Zustande graugelb, ihr specifis Gewicht beträgt 2,24, sie enthält höchstens 0,067 organis Substanz oder Humus, welcher mit den erdigen Stoffen v bunden und in Wasser fast unlöslich ist. Mit den Sä braust sie kaum merklich auf. 100 Theile dieser Erde la beim Schlämmen 33 Theile Thon**) zurück, welcher wirksamen Theil derselben ausmachte. Das Uebrige ist n aufbrausender Sand. 100 Theile Ackererde wurden durch Theile Wasser gesättigt.

Hundert Grammen dieser getrockneten Erde wurden funfzig Grammen Wasser in einen Teig verwandelt, welcher luftleeren Raume ausgesetzt und in einen mit Quecksilber gefüllten Recipienten gebracht wurde. Dieser entwickelte b Gähren während vier Sommermonaten 74,4 Cubikcentim

*) Vier Grammen Wasser, während vier Sommermonaten das im Halse des Kolbens befindliche Quecksilber gebracht, ver derten das detonirende Gemisch in keiner Hinsicht.

**) 100 Theile dieses Thones, bei der Temperatur der At sphäre getrocknet, enthielten:

Kieselerde	59
Thonerde	14
Organische Substanz	7,6
Kalk	1,7
Magnesia	0,5
Eisenoxyd	6,4
Manganoxyd	1
Wasser	5,7
	95,9.

Das Wasser, welches zum Kochen der gesiebten Ackerrede dient hatte, enthielt einige Spuren von salinischen Substanzen stickstoffhaltigem Extract.

as, welche 11,6 Cubikcentimeter Kohlensäure, 6 Cubikcentimeter Stickstoff und 56,8 Cubikcentimeter Kohlenwasserstoffgas oder ein dem letztern sehr nahe kommendes Gas*) enthielten.

Sieben Grammen des Teiges von der Ackererde, in einem Beutelchen aus Gaze funfzehn Tage hindurch bei einer Temperatur von 15° in dem explodirenden Gemenge aufgehängt, verminderten dasselbe um 10,1 Cubikcentimeter, indem 6,7 Cubikcentimeter Wasserstoff, 9,8 Cubikcentimeter Sauerstoff verzehrt und 6,4 Cubikcentimeter Kohlensäure erzeugt wurden. Diese Verminderung wurde zwei Tage nach Anfang des Versuches bemerklich.

Um die Wirkung der vollständigen Berührung der Ackererde mit dem detonirenden Gase zu bestimmen, breitete ich auf der Hälfte der innern Fläche des Kolbens eine Mischung aus von 3,7 Grammen Erde mit 2,3 Grammen Wasser, das, ohne ein anderes Verbindungsmittel, einen gesättigten Teig bildete, welcher sich am Gefässe anhing. Nach Austreibung der Luft brachte ich die Gase hinein, welche erst vier und zwanzig Stunden nach ihrem Hineinbringen gemessen wurden. Sie erlitten, gegen meine Erwartung, in zwölf Tagen bei einer Temperatur von 22° eine Verminderung von 36 Cubikcentimeter. Diese rührte von der Vernichtung von 23,6 Cubikcentimeter Wasserstoff, von 14,5 Cubikcentimeter Sauerstoff und von der Bildung von 2 Cubikcentimeter Kohlensäure her. Diese Resultate müssen der Adhäsion des Thones zugeschrieben werden, welcher den freien Zutritt der Gase zu allen Theilen der Erde hinderte; denn, als dieser Zutritt erleichtert wurde, indem die Menge des oben angegebenen Wassers blos um ein Zehntel vermindert wurde, überstieg das in sieben Tagen durch eine der vorigen übrigens ähnliche Operation vernichtete Wasserstoffgas nicht 2 Cubikcentimeter.

K. Versuch mit Eichenerde. Die folgenden Resultate beweisen, dass ein Humus, welcher so viel als möglich von erdigen Substanzen frei ist, das detonirende Gemenge verdichtet. Diese Erde, aus dem Stamme einer alten Eiche genommen, wurde durch ihr fünffaches Gewicht Wasser gesättigt.

*) 100 Volumina dieses Gases verzehrten 218 Sauerstoff und bildeten 96 Kohlensäure.

Sie enthielt 0,96 verbrennliche Substanz und gab 0,04 Asche *). Vier und ein halb Grammen von dem Teige der Erde, wie die vorige im Beutelchen in den Kolben gebracht, bewirkten in dem detonirenden Gemenge in vierzehn Tagen bei einer Temperatur von 13° eine Verminderung von 10,2 Cubikcentimeter, indem sie 9,3 Cubikbentimeter Wasserstoff, 12,5 Cubikcentimeter Sauerstoff vernichteten und 11,6 Kubikcentimeter Kohlensäure erzeugten.

Vier und ein halb Grammen von dem nämlichen Teige, auf der innern Fläche des Kolbens ausgebreitet, bewirkten in siebzehn Tagen in dem detonirenden Gemenge eine kaum merkliche Verminderung. Es verschwanden 4 Cubikcentimeter Sauerstoff und wurden durch ein fast gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt.

L. Versuch mit trocknen Dammerden. Die Pflanzenerden, mit denen ich mich bis jetzt beschäftigte, brachten bei dreiwöchentlicher Einwirkung in dem detoninenden Gemenge keine Veränderung hervor, wenn sie bei den mittleren Graden der Temperatur und der atmosphärischen Feuchtigkeit getrocknet worden waren.

M. Versuch mit dem Rückstand der Verbrennung der Dammerde. Um zu untersuchen, ob die von Natur mit der Dammerde gemengten Erden, wenn sie von dem Humus abgeschieden sind, eine Verdichtung des explodirenden Gemenges erzeugen, wählte ich den Rückstand von der Verbrennung der Heideerde von la Chapelle-en-Servat (h), weil dieser Rückstand, welcher fast neun Zehntel von dem Gewichte der Erde ausmacht, ein sehr dünner und feiner Sand ist, der durch das Verbrennen keine Modification erlitten zu haben scheint.

Dieser Sand, welcher 0,35 Wasser absorbiren kann, bringt weder im trocknen Zustande, noch beim Untertauchen, noch als Teig, welcher sich ohne Gaze an den Bauch des Kolbens anhängt, in dem detonirenden Gemenge eine Wirkung binnen einem Monate hervor. Als sechs Grammen dieses Teiges, in 0,12 Grammen Gaze eingeschlossen, in das explodirende Gemenge ge-

*) Ich erhielt (*Recherches chim. sur la végét.*) aus 100 Theilen dieser Asche in Wasser lösliche Salze 24; phosphorsaure Erdsalze 10,5; kohlensaure Erdsalze 10; Kieselerde 32; Thonerde 1; Metalloxyde 14.

bracht wurden, so veränderte das letztere in der ersten Woche sein Volumen bei einer Temperatur von 21° nicht, nach Verlauf von funfzehn Tagen erlitt es aber eine Verminderung von 2,9 Cubikcentimeter, die sich nach Verlauf eines Monates auf 21,5 Cubikcentimeter belief. Diese rührte von der Vernichtung von 13 Cubikcentimeter Wasserstoff, von 16 Cubikcentimeter Sauerstoff und von der Erzeugung von 8,7 Cubikcentimeter Kohlensäure her. Diese Resultate zeigen, dass die Gährung der Seiden- oder Gazehülle einen wichtigen Einfluss bei lange fortgesetzten Operationen haben kann, dass sie aber bei allen vorigen Operationen unbedeutend gewesen ist, welche nicht über zwölf Tage dauerten und bei einer Temperatur unter 21° angestellt wurden.

N. Versuch mit Seide. Seide, von einem Zeuge entnommen, dem durch siedendes Wasser seine Appretur genommen worden war, wurde in ein Beutelchen aus dem nämlichen Stoffe gebracht. Das Beutelchen, welches im trocknen Zustande ein Gramm wog, und vier Grammen, nachdem es mit Wasser gesättigt worden war, wurde fünf Wochen bei einer Temperatur von 16° in das detonirende Gemenge gehängt. In den ersten zwei Wochen veränderte es sein Volumen nicht, während der folgenden aber erlitt es eine Verminderung von 18,8 Cubikcentimeter durch die Vernichtung von 13,6 Cubikcentimeter Wasserstoff, von 19,5 Cubikcentimeter Sauerstoff und durch die Erzeugung von 14,3 Cubikcentimeter Kohlensäure.

O. Ein Gramm von demselben Zeuge wurde mit Wasser gesättigt und mit Platindraht so aufgestellt, dass die Seide auf allen Seiten mit dem detonirenden Gemenge in vollständiger Berührung war. Sie verdichtete kein Wasserstoffgas in dem Zeitraume von fünf Wochen bei einer Temperatur von beinahe 23°, sie verminderte aber ihre Atmosphäre, indem sie mehr Sauerstoff vernichtete als sie Kohlensäure bildete, nämlich 21,5 von dem erstern auf 14 von der letztern.

P. Versuch mit Baumwolle. Ein Beutelchen, das aus 0,13 Grammen Musselin und 4,13 Grammen gekrämpelter Baumwolle, die mit Wasser gesättigt war, bestand und 0,7 Grammen trockner Baumwolle enthielt, verminderte in fünf Wochen das detonirende Gemenge um 5,4 Cubikcentimeter bei einer Temperatur von 22°. Es vernichtete 4 Cubikcentimeter Wasser-

stoff und 20 Cubikcentimeter Sauerstoff und bildete 18 Cubikcentimeter Kohlensäure. Nach Verlauf der zwölf ersten Tage war die Verminderung des Volumens nicht merklich.

Q. Ausgebreiteter Musselin, mit Wasser gesättigt, der im trocknen Zustande ein Gramm wog, gab bei einer Temperatur von 23° in fünf Wochen 9,3 Cubikcentimeter Kohlensäure und vernichtete 11,4 Cubikcentimeter Sauerstoff und 0,8 Cubikcentimeter Wasserstoff, was eine nicht sehr merkliche Menge dieses Gases ist.

Der Teig aus Sägespänen von Eichenholz, seines Extractivstoffes beraubt, so wie von Tannenholz, in ein Beutelchen aus Gaze gebracht, veränderte, das Volumen des detonirenden Gemenges binnen zwölf Tagen bei einer Temperatur von 20° nicht. Ihre Wirkung beschränkt sich darauf, den vernichteten Sauerstoff durch ein gleiches Volumen Kohlensäure zu ersetzen.

Die Beutelchen aus allen vorher angegebenen organischen Substanzen veränderten im trocknen Zustande das detonirende Gemenge innerhalb eines Monates nicht.

Die Baumwolle und die Holzfaser erfordern im Allgemeinen viel Zeit, um eine Gährung zu erleiden, welche im Stande ist, das detonirende Gemenge zu verdichten. Sie verändern nicht so sehr als die Seide (Versuch O und Q) ihre Atmosphäre und sie zeigen, dass der Musselin, welcher ein baumwollenes Gewebe ist, bei sehr langwierigen Versuchen besser als Gaze sich eignen muss, um der Gährung fähige Substanzen darin einzuschliessen, deren Wirkung auf das Gemenge des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases man kennen lernen will.

§. 4. *Einfluss der Porosität auf die Verdichtung des detonirenden Gemenges durch Gährung.*

Die vorigen Beispiele, welche beweisen, dass die organischen Substanzen das explodirende Gemenge erst nach einer Zeit vernichteten, welche hinreichend ist, sie in Gährung zu bringen, zeigen auch, dass die Gährung bei dieser Vernichtung die wesentlichste Rolle spielt. Man kann davon einen neuen Beweis geben, indem man zeigt, dass die fäulnisswidrigen Mittel ihnen dieses Vermögen nehmen, ohne ihr Gewebe zu verändern. So brachte die Heideerde von Meudon

(Versuch F), welche, als sie mit reinem Wasser gesättigt war, binnen acht Tagen das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas condensirte, keine merkliche Verminderung hervor, als ich statt des Wassers eine Auflösung von einem Theile Kochsalz in vier Theilen Wasser anwendete. Eben so verhielt es sich, als die Erde mit Wasser getränkt wurde, das ein Hundertel Schwefelsäure enthielt. Es lässt sich jedoch nicht bezweifeln, dass die Compression der Gase, welche blos von der Porosität des der Gährung fähigen Körpers herrührt, viel zur Wirkung des letztern auf das detonirende Gemenge beitrage; denn die Gährung einer Flüssigkeit, wie Traubenmost, von dem man annehmen kann, dass er keine merklichen Poren habe, bewirkte in dem detonirenden Gemenge eine zu wenig deutliche Verminderung des Wasserstoffgases, als dass man in die Resultate einiges Vertrauen setzen könnte.

Wir sehen (Versuch M), dass der Rückstand der Verbrennung der Erde von *la Chapelle-en-Serval* das detonirende Gemenge nicht verdichtete, als er nicht in Gaze eingeschlossen war, dass er aber mit dieser Hülle nach Verlauf eines Monates (bei einer Temperatur von 21°) 21,5 Cubikcentimeter des Gemenges verdichtet hatte. Diese Operation wurde wiederholt, indem statt des kieselhaltigen Sandes ein glatter Kieselstein, eingeschlossen in angefeuchtete Gaze von demselben Gewichte, angewendet wurde, welche wegen ihrer Berührung mit der gleichfalls angefeuchteten Wölbung des Kolbens feucht blieb. Nach Verlauf von siebzehn Tagen war die Verdichtung des explodirenden Gemenges bei der vorhergehenden Temperatur unmerklich. Nach Verlauf eines Monates betrug sie 4,5 Cubikcentimeter, und nach Verlauf von zwei Monaten belief sie sich auf 8,7 Cubikcentimeter. Es waren dabei vernichtet worden 4,2 Cubikcentimeter Wasserstoff, 9,4 Cubikcentimeter Sauerstoff und 7 Cubikcentimeter Kohlensäure erzeugt worden. Diese Beobachtungen sind doppelt merkwürdig: 1) weil ihr Unterschied die Wirkung der Porosität beweist; 2) weil sie eine Ausnahme von dem allgemeinen Einflusse der vollständigen Berührung des detonirenden Gemenges mit einer in der Gährung begriffenen Substanz darbieten.

Das Vermögen, welches die der Gährung fähigen Substanzen im Allgemeinen besitzen, das Sauerstoffgas und Was-

serstoffgas nur dann zu verdichten, wenn sie sich in unvollständiger Berührung mit ihnen befinden, lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Verwandtschaft des Kohlenstoffes zu dem Sauerstoffgase stärker ist als die des letztern zu dem Wasserstoffgase. Der Kohlenstoff wird wegen seines Eintauchens in Bezug auf das Sauerstoffgas als nicht vorhanden betrachtet, welches sich blos alsdann mit dem Wasserstoffgase verbindet.

§. 5. *Verhältniss des Verschwindens des Wasserstoffgases zu dem des Sauerstoffgases bei der Gährung.*

Beim ersten Blicke findet man bei den vorigen Operationen kein Verhältniss zwischen der Vernichtung des Wasserstoffgases und der des Sauerstoffgases. Ihre Unbeständigkeit in dieser Hinsicht hängt von der Bildung der Kohlensäure ab, welche nicht immer den nämlichen Ursprung hat.

Eine dieser Bildungsarten ist, wenn die Säure nur einen ihrer Bestandtheile (den Kohlenstoff) von dem der Gährung fähigen Körper entnimmmt, während der andere Bestandtheil (der Sauerstoff) von der Atmosphäre hergegeben wird. Die Menge Wasser und die Zusammenhäufung, welche beide zu der Gährung nothwendig sind, durch die die Verdichtung des explodirenden Gemenges bewirkt wird, können von der Art sein, dass die Verbindung des Kohlenstoffes mit dem Sauerstoffe der Luft nicht dadurch gehindert wird. Diese alsdann sehr beschränkte Wassermenge fand sich vor, wenn die, welche den der Gährung fähigen zusammengehäuften Körper, z. B. das Beutelchen, sättigte, geringer oder nur wenig grösser war als das Gewicht des Beutelchens im trocknen Zustande, und wenn das Sauerstoffgas in reichlichem Ueberschusse vorhanden war. So war es z. B. bei dem Weizen D, der Heideerede F, der Ackererde I. In diesen Fällen ist der Ursprung der Säure bestimmt und man findet ungeachtet der bei dieser Art von Beobachtungen vorkommenden Fehler, dass die Menge des Sauerstoffgases, die zur Bildung der Säure nicht gebraucht wurde, sich mit dem Wasserstoffe in dem Verhältnisse verband, worin sie Wasser bilden. So sieht man bei der Operation D, wo die Atmosphäre des Weizens um 29,2 Cubikcentimeter vermindert wurde und wo er 19,6 Cubikcenti-

meter Wasserstoff, 42,6 Cubikcent. Sauerstoff vernichtete, indem er 33 Cubikcent. Kohlensäure erzeugte, dass, wenn man von den 42,6 Cubikcent. vernichtetem Sauerstoff den Sauerstoff der Säure wegnimmt, 9,6 Cubikcent. Sauerstoff übrig bleiben, die sich mit 19,6 Wasserstoff verbanden, d. h. in dem Verhältnisse, in welchem das Wasser zusammengesetzt ist. Fast eben so verhält es sich mit den Operationen F, I, M. Sie zeigen Abweichungen, wenn der Sauerstoff zu einem andern Zwecke verwendet wurde als dem, sich mit dem Wasserstoffe des detonirenden Gemenges zu verbinden, und zur Bildung der Kohlensäure. Uebrigens müssen die Operationen lange Zeit beendigt sein, ehe das ganze Sauerstoffgas vernichtet ist.

Die zweite Bildungsweise der Kohlensäure ist die, wenn sie ihre beiden Bestandtheile von dem gährenden Körper entnimmt. Dieser Fall findet statt, wenn der Sauerstoff gänzlich ausgeschlossen ist (§. 2). Tritt er nur in geringer Menge dazu, so gehen die beiden Bildungsweisen zugleich vor sich und lassen sich nicht unterscheiden. Dieses Resultat wird durch das Eintauchen erhalten, welches dem der Gährung fähigen Körper nur durch eine beträchtliche Schicht Wasser mit dem Sauerstoffgase in Verbindung zu treten gestattet. Es verhält sich eben so, wenn der Körper, ohne untergetaucht zu sein, eine Wassermenge aufnehmen kann, welche die des Gewichtes dieses Körpers im trocknen Zustande bedeutend übersteigt, oder endlich, wenn die Atmosphäre der Gährung nur eine geringe Menge Sauerstoff enthält. So ist es bei den Operationen B, G, H, K der Fall, bei denen man das Verhältniss nicht findet, in dem die beiden Gase verschwinden; man muss aber vermuthen, dass sie sich in dem vorhergehenden Verhältnisse verbunden haben und dass der übrig bleibende Sauerstoff in der Kohlensäure enthalten ist, welche der organische Körper ganz allein hergegeben hat.

Der Grund, warum die gährende Substanz bei der vollständigen Berührung des Sauerstoffgases nicht die beiden Bestandtheile der Kohlensäure erzeugt, lässt sich auffinden, wenn man bedenkt, dass ein Körper, wenn alles gleich ist, sich eher mit einem freien Stoffe vereinigt als mit demselben Stoffe im verbundenen Zustande. Beim Untertauchen kann das freie Sauerstoffgas als nicht vorhanden betrachtet werden. Der Kohlenstoff,

welcher alsdann keinen entgegenwirkenden Stoff findet, verbindet sich mit dem Sauerstoffe, welcher in dem gährenden Körper enthalten ist. *)

§. 6. *Einfluss einiger Gase auf die Verdichtung des explodirenden Gemenges durch die Gährung.*

Die Verdichtung des explodirenden Gemenges durch die Gährung lässt sich in mehreren Hinsichten mit dem Resultate vergleichen, welches man bei der Temperatur der Luft mit einigen Platinpräparaten oder mit einer geringen Anzahl anderer Metalle erhält. Bis jetzt unterscheiden sich die Wirkungen nur durch die Entzündung, die Geschwindigkeit oder Intensität der Wirkung und durch die Erzeugung der Kohlensäure.

Um diese Vergleichung fortzusetzen, untersuchte ich, ob einige Gase, deren Einfluss auf die Platinwirkung man versucht hat, um dieselbe zu modificiren, eine analoge Wirkung bei der Verdichtung durch Gährung erzeugen würden. Die von Faraday mit einem vollkommen gereinigten Platinbleche erhaltenen Resultate leiteten mich vornehmlich bei diesen Untersuchungen, die ich jedoch wegen der dazu erforderlichen Zeit nicht genug habe abändern können.

Alle meine Versuche sind mit einem Beutelchen angestellt, das, mit Weizen gefüllt, in einen Kolben gebracht wurde, eben so wie bei Versuch D. Nachdem ich das Gefäss mit Wasser angefüllt und dieses durch die Gase verdrängt hatte, wurde eine kleine Menge der letzteren mitten durch das Quecksilber herausgebracht, um ihr Verhältniss für den Fall zu bestimmen, dass es beim Durchgang durch das Wasser verändert

*) Man sieht, dass, unabhängig von schon bekannten Gründen, die unmittelbare Berührung der Luft mit der sich durch eine langsame Gährung zersetzenden Substanz der Alkoholgewinnung schadet; denn seine Analyse so wie die des Zuckerstoffes, woraus er entsteht, beweisen, dass der Sauerstoff der bei der Gährung sich entwickelnden Kohlensäure fast ganz vom Zucker hergegeben werden und so eine Quelle haben muss, die grossentheils durch das Eintauchen in die Flüssigkeit bedingt ist, die aber nicht mit einer vollständigen Berührung zwischen dem Zuckerstoffe und dem Sauerstoffe vereinbar ist. Ich spreche hier vornehmlich von einer langsamen Gährung, weil die schnelle und reichliche Entwicklung der Kohlensäure sich der Berührung der Luft widersetzt.

worden wäre. Der Versuch dauerte zwölf Tage, da die Verdichtung bei den 200 Cubikcent. Gas, die in dem Kolben enthalten waren, sich vor diesem Zeitpuncte nicht offenbarte. Ein längerer Zeitraum wäre bei dem Weizen überflüssig gewesen, weil die Vermehrung der Kohlensäure und das Verschwinden des Sauerstoffes sich der Verdichtung widersetzten.

Das Wort Gährung, welches ich hier in einem allgemeinen Sinne zu gebrauchen scheine, bezieht sich nur auf die besonderen Beschaffenheiten meiner Operation. Die gährenden Körper müssen sich wie das Platin verhalten, welches unter einer Gestalt auf gewisse Gase eine Wirkung ausübt, die es in einem andern Zustande nicht hat. Ich wählte das Platinblech zum Gegenstande der Vergleichung, weil seine Wirkung, die bei weitem nicht so kräftig ist als die des Platinschwammes und vornehmlich die des Platinmohres, besser mit der noch langsamern und schwächern Wirkung der Gährung verglichen werden kann.

Wasserstoffgas. Ein Volumen detonirendes Gemenge, in dem das Wasserstoffgas durch die Auflösung des Zinkes in Schwefelsäure erzeugt worden war, wurde durch die Gährung nach Hinzusetzen von drei Volumen desselben Wasserstoffgases verdichtet. Eben so verhielt es sich nach Hinzusetzen von drei Volumen Sauerstoffgas oder drei Volumen Stickstoffgas. *)

Das durch die unter Wasser vorgehende Gährung des Roggens gebildete Wasserstoffgas verhielt sich wie das vorige Wasserstoffgas bei seiner Verdichtung durch die Gährung des Weizens.

Nicht so verhielt es sich mit dem durch die Zersetzung des Wasserdampfes vermittelst glühenden Eisens gebildeten Wasserstoff. Dieses Gas, statt des Wasserstoffgases gebraucht, welches bis jetzt bei der Zusammensetzung des explodirenden Gemenges Anwendung fand, wurde durch die Gährung nicht vermindert. Das Sauerstoffgas verschwand nur wegen seiner

*) Das Stickstoffgas wurde durch Blei aus der Luft abgeschieden (*Mém. de la Soc. de Phys. et d'Hist. Nat. de Genève T. VII*). Das vermittelst eines Teiges von Eisen, Schwefel und Wasser abgeschiedene Stickstoffgas verhinderte die Verdichtung des Wasserstoffgases in dem detonirenden Gemenge, wenn man immer ein Volumen des letztern und drei Volumen Stickstoffgas zuliess.

Verwandlung in Kohlensäure. Faraday hatte an einem Platinbleche die sonderbare Anomalie beobachtet, welche dieses Gas zeigt. Er hatte selbst gesehen, dass beim Hinzusetzen von einem Volumen dieses Wasserstoffes zu vier und ein halb Volumen des gewöhnlichen explodirenden Gemenges dieses letztere sich nicht verdichtete. Ich erhielt in dieser Hinsicht bei der Gährung ein anderes Resultat. Ein Volumen anomales Wasserstoffgas und vier Volumen von dem gewöhnlichen explodirenden Gemenge erlitten nach Verlauf von neun Tagen durch die Gährung bei einer Temperatur von 11° eine Verminderung von 25,3 Cubikcent. Bei dieser Absorption, welche nach Verlauf von fünf Tagen begann, wurden 16,6 Cubikcent. Wasserstoff, 36,7 Cubikcent. Sauerstoff vernichtet und 28 Cubikcent. Kohlensäure erzeugt.

Entzündliches Sumpfgas *). Dieses Gas, zu gleichen Theilen mit Sauerstoffgas gemischt, erlitt weder eine Verminderung noch eine Veränderung durch die Gährung. Eben so ist es mit dem Platinbleche. Dieses Kohlenwasserstoffgas muss jedoch zu der Classe von Gasen gerechnet werden, die der Verdichtung des explodirenden Gemenges durch die Gährung kein Hinderniss entgegensetzen; denn gleiche Volumen Wasserstoff, Sauerstoff und Sumpfgas erlitten nach Verlauf von fünf Tagen eine Verminderung von 31 Cubikcent. bei einer Temperatur von 18°. Das Sumpfgas wurde bei dieser Operation nicht merklich verdichtet.

Oelbildendes Gas. Dieses Gas, zum detonirenden Gemenge in dem Verhältnisse von 1 zu 3 hinzugesetzt, verhinderte die Verdichtung dieses letztern bei einer Temperatur von

*) Ich bediene mich dieses Ausdruckes, weil die Zusammensezzung, welche ich oft bei dieser Art von Gas in verschiedenen stehenden Gewässern fand, (nach Abzug der in ihnen enthaltenen anderen Gasarten) nicht identisch war und sich mehr oder weniger von der dem Kohlenwasserstoff beigelegten entfernt. 100 Theile des Kohlenwasserstoffgases, welches ich hierbei anwendete, verzehrten (nach Abzug von 28 Theilen Stickstoffgas) 224 Theile Sauerstoffgas und bildeten 103 Theile Kohlensäure. Es war nach der Analyse und der Probe mit geschmolzenem Kalium frei von Sauerstoffgas. Man wird wahrscheinlich finden, dass der Stickstoff, welchen ich als diesem Gase fremd betrachtete, zum Theil zu seiner Zusammensetzung wesentlich war.

10. Sie wurde aber bei der nämlichen Temperatur bemerkt, als ein Volumen ölbildendes Gas zu vier Volumen detonirenden Gemenges gesetzt wurde. Die Verminderung des Volumens betrug nach Verlauf von sehs Tagen 33,75 Cubikcent. Das ölbildende Gas wurde nicht zersetzt. Faraday fand, dass es hinreichte, $1/_{48}$ ölbildendes Gas zu dem detonirenden Gemenge zu setzen, um seine Verdichtung durch das Platinblech zu verhindern. W. Henry zeigte aber, dass dieser Widerstand nicht so gross sei, obgleich er immer sehr beträchtlich ist.

Kohlenoxydgas. Ein Volumen von diesem Gase, zu neun Volumen explodirenden Gemenges hinzugesetzt, verhinderte die Verdichtung dieses letztern durch die Gährung bei einer Temperatur von 16° völlig. Der grösste Theil des Sauerstoffgases verschwand und wurde durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt. Das Kohlenoxydgas erlitt keine Verminderung. Faraday sah, dass dieses Gas in Verhältnissen, wie diese, die Wirkung des Platinbleches völlig hinderte, dass aber die Verdichtung erfolgte, wenn die Menge des Kohlenoxydes auf $1/_{18}$ des explodirenden Gemenges reducirt worden war. Er findet so, dass das ölbildende Gas mehr als das Kohlenoxydgas die Verdichtung hindert. Die Beobachtungen Henry's beweisen das Gegentheil. Meine Resultate durch die Gährung stimmen mit denen dieses letztern Chemikers überein.

Henry erklärt das Hinderniss, welches das Kohlenoxyd der Vernichtung des explodirenden Gemenges entgegensetzt, durch die Annahme, dass das Sauerstoffgas geringere Verwandtschaft zum Wasserstoffgase habe als zu dem Kohlenoxydgase, weil das letztere bei der Wirkung des Platins sich in Kohlensäure verwandle. Diese Erklärung aber scheint für die durch die Gährung erhaltenen Resultate keinen Werth zu haben, weil sie das Kohlenoxydgas nicht veränderte.

Turner ist geneigt, die hemmende Wirkung einer mechanischen Wirkung beizumessen, vermöge deren gewisse Gase die metallische Oberfläche des Platins verunreinigen. Ich werde in einer nächsten Abhandlung Beobachtungen beschreiben, welche diese Erklärungsart im Allgemeinen bestätigen.

Kohlensaures Gas. Ein Volumen dieses Gases, zu vier Volumen des explodirenden Gemenges hinzugesetzt, verhinderte völlig dessen Verdichtung durch die Gährung bei einer Tem-

peratur von 23°. Diese starke hemmende Wirkung findet statt, wenn die Operation mit dieser Säure angefangen wird. Wird sie aber ohne dieselbe vorgenommen und ist ihre Anwesenheit eine Folge der Gährung, so setzt sie der Verdichtung weit weniger Hinderniss als bei der vorigen Operation entgegen. Faraday rechnete dieses Gas zu denen, welche, wie der Stickstoff und Sauerstoff, der Vernichtung des explodirenden Gemenges kein beträchtliches Hinderniss entgegensetzen. Diese Beobachtung kann in Bezug auf das Platin richtig sein und doch keine Anwendung auf die Wirkung der Gährung leiden, wegen der fäulnisswidrigen Eigenschaft der Säure.

Stickstoffoxydulgas. Drei Volumen dieses Gases, zu einem Volumen des explodirenden Gemenges hinzugesetzt, verhinderten die Verdichtung des letztern nicht. Dieses Gemenge nahm um 16 Cubikcent. nach Verlauf von neun Tagen bei einer Temperatur von 10° ab. Neun Cubikcent. Stickstoffoxydulgas wurden zersetzt und entwickelten ein fast gleiches Volumen Stickstoff. Die Verminderung fing nach Verlauf von fünf Tagen an. Faraday sah gleichfalls, dass dieses Gas zu denen gehörte, welche die Wirkung des Platinbleches auf das explodirende Gemenge nicht hindern.

Aus dem vorher Gesagten sieht man, dass zwischen der Wirkung der Gährung und der des Platins in Bezug auf die hemmende Wirkung einiger Gase auf die Verdichtung des detonirenden Gemenges viel Analogie stattfinde; denn die Gase, welche, wie der Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, das Stickstoffoxydulgas, diese Verdichtung durch das Platin nicht verhinderten, hemmten auch die durch die Gährung nicht. Dieselbe Aehnlichkeit findet man, mit nicht sehr bedeutenden Abweichungen, zwischen den Gasen, welche, wie das Kohlenoxydgas und das ölbildende Gas, sich durch hemmende Wirkung unterscheiden. Die Kohlensäure, welche wegen ihrer fäulnisswidrigen Eigenschaft nicht wirkt, muss von dieser Vergleichung ausgeschlossen werden.

Schluss.

Die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase kann ohne Entzündung bei der Temperatur der Luft durch

Substanzen bewirkt werden, welche eine langsame Gährung erleiden.

Sie bewirken diese Vereinigung, wenn sie zusammengehäuft und mit einer Menge Wasser befeuchtet werden, welche hinreicht, um ihre vollständige Berührung mit dem Sauerstoffgase zu verhindern. Wenn man die Berührung dadurch geschehen lässt, dass man die Oberfläche des der Gährung fähigen Körpers vermehrt oder die Wassermenge vermindert, so wird das Wasserstoffgas nicht absorbirt und das Sauerstoffgas geht in andere Verbindungen ein.

Die Porosität des gährenden Körpers trägt sehr zur Vernichtung des detonirenden Gemenges bei.

Mehrere Beobachtungen beweisen, dass das Wasserstoffgas, welches durch die Gährung verschwindet, sich mit dem Sauerstoffgase im Verhältnisse der Bestandtheile des Wassers verbinde. Der Beweis erfordert, dass das letztere Gas nur zur Bildung dieses Wassers und der ganzen bei der Operation sich erzeugenden Kohlensäure verwendet werde.

Die in dieser Abhandlung angeführten der Gährung fähigen Substanzen bewirken die Verbindung des Sauerstoffgases und Wasserstoffgases nicht vor dem Eintreten der Gährung, noch auch, wenn dieselbe durch ein fäulnisswidriges Mittel aufgehalten wird.

Die Dammerden und der mit verschiedenen Erden verbundene Humus erleiden, sobald sie befeuchtet sind, eine langsame Gährung, die ihnen das Vermögen giebt, die Vernichtung des Gemenges des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases zu bewirken.

Das Kohlenoxydgas, die Kohlenwasserstoffgase, das durch glühendes Eisen aus Wasser erhaltene Wasserstoffgas wurden durch die Gährung nicht zerstört, wenn sie statt des gewöhnlichen Wasserstoffgases in dem explodirenden Gemenge angewendet wurden, das aus zwei Volumen dieses letztern Gases und einem Volumen Sauerstoff bestand.

Das Stickstoffgas, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, zu dem explodirenden Gemenge hinzugesetzt, hindern seine Vernichtung durch einen gährenden Körper nicht bedeutend, eben so wenig

wie die, welche unter denselben Umständen durch ein zuvor gereinigtes Platinblech bewirkt wird.

Die Gase, welche, wie das Kohlenoxyd und das ölbildende Gas, sich durch den Widerstand auszeichnen, den sie der Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases durch das Platin entgegensetzen, bieten auch der Verbindung derselben durch die Gährung ein grosses Hinderniss dar.

Das Stickstoffoxydulgas, zu dem explodirenden Gemenge hinzugesetzt, wurde zum Theil durch die Gährung zersetzt und es hinderte die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases nicht.

Diese Resultate und vornehmlich die, welche sich auf die vegetabilischen Erden beziehen, zeigen, dass das Wasserstoffgas sich in unserer Atmosphäre nicht ansammeln kann. Die Operationen, bei denen mehrere entzündliche Kohlenwasserstoffgase die Wirkung der Gährung bei Anwesenheit des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases hinderten, sind zu beschränkt, um zu der Annahme zu berechtigen, dass die ersteren nicht bei der Temperatur der Luft durch dieses Verfahren vernichtet werden könnten. Die gährenden Körper müssen sich wie das Platin verhalten, das in gewissen Gestalten auf die Gase eine Wirkung ausübt, die es in einem andern Zustande nicht besitzt.

Der Einfluss der Elektricität, um die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases zu bewirken, und die Beobachtungen, nach denen dieses Fluidum als eine der hauptsächlichsten Ursachen der Gährung betrachtet wird, müssen auf die Vermuthung bringen, dass dieses Agens in Verbindung mit der Porosität der gährungsfähigen Körper die neuen Resultate erzeugte, welche die Gährung uns darbot.

XXX.

Ueber das Leuchten des menschlichen Körpers nach dem Tode, nebst Versuchen über die Ursache dieser Erscheinung.

Von

Daniel Cooper und Robert Cooper.

(*The Lond. and Edinb. phil. Magaz. third series, Nro. 76. Mai 1838. S. 420.*)

Am 14. Februar 1838 wurde der Leichnam des achtundachtzigjährigen Wilhelm Tomkins, eines Schuhmachers, der an Altersschwäche gestorben war, in die *Webbstreet school of anatomy and medicine, Borough* gebracht. Am 3. März wurde auch der Robert Boreham's, seines Alters 45 Jahr, dahin gebracht, wobei folgende Umstände zu bemerken sind. Ein Polizeidiener hatte dieses Individuum auf der Strasse im Zustande der grössten Armuth bemerkt und ihn demnach in das Hospital gebracht, wo derselbe an Erschöpfung den 26. Februar starb. Vor der Aufnahme des Leichnams war fast der ganze Leichnam des erstgenannten Individuums secirt worden, und der einzige Theil, welcher die Eigenschaft des Leuchtens zeigte, war der linke Schenkel, der an dem obern Drittel des Dickbeines abgenommen worden war. Da wir von der Erscheinung nicht eher benachrichtigt wurden, als bis er zur Beerdigung fortgeschickt worden war, so hatten wir nicht die Gelegenheit, Versuche hinsichtlich der Ursache derselben anzustellen.

Wir waren jedoch mit dem letztern Leichnam glücklicher, welcher dieselbe Erscheinung zeigte, aber in einem noch höhern Grade. Aus der Untersuchung erhellte, dass der Mann muskulös gewesen war und sich mit schwerer Arbeit beschäftigt hatte, nach dem Aussehen der Haut seiner Hände zu schliessen.

Die Erscheinung wurde zuerst von J. Appleton (dem Curator der Anstalt) Sonnabends den 3. März beobachtet, als er seine gewöhnliche Abendrunde in dem Gebäude machte. Er war sehr erstaunt, als er die vorher erwähnte Extremität leuchten sah, da er während seiner im Jahre 1812 beginnenden

Erfahrung niemals einen Vorfall dieser Art gesehen noch davon gehört hatte.

Einige Abende, nachdem Boreham in die Anstalt gebracht worden war, bemerkte Appleton eine ähnliche Erscheinung an diesem Leichnam und theilte diess am folgenden Morgen den Professoren der Anstalt mit. Als die Sache den Zöglingen bekannt geworden war, versammelten sich mehrere den nächsten Abend, um diese ausserordentliche und neue Erscheinung zu beobachten, wobei Appleton die Bemerkung machte, dass das Leuchten seit seinem ersten Erscheinen beträchtlich zugenommen habe.

Wir glauben, dass diese neue Thatsache die Aufmerksamkeit der Physiologen verdiene, denn in keinem Werke finden wir die phosphorescirende oder leuchtende Erscheinung an dem menschlichen Körper erwähnt, obwohl es bekannt ist, dass die Erscheinung der Phosphorescenz bisweilen an den Leichnamen der höheren Thierclassen vorkommt.

So wissen wir, dass White wiederholt das Leuchten an Vögeln beobachtet hat, die einige Tage gehangen hatten. Auch haben wir selbst bemerkt, dass viele Thiere, wie Hunde, Kazzen u. s. w., welche getödtet und der atmosphärischen Luft in Gräben ausgesetzt geblieben waren u. s. w., ein phosphorescirendes Licht ausstrahlten. Nazer hat uns selbst gesagt, dass er dieses Leuchten am Kalbfleische deutlich beobachtet habe. Um uns noch mehr davon zu überzeugen, dass es bei mehreren Säugethieren beobachtet wurde, zogen wir bei mehreren Fleischhändlern der Hauptstadt, welche Gelegenheit haben, Fleisch in allen Perioden der Zersetzung zu sehen, genaue Erkundigungen ein, und wir erfuhren, dass sie es zuweilen in einer dunkeln Nacht etwas leuchten sahen; eine solche Erscheinung kommt aber selten vor. Als Ursache geben diese Leute gewöhnlich an, das Fleisch sei vom Blitze getroffen worden, da es gemeiniglich in den Sommermonaten beobachtet wurde.

Als das Leuchten bei Boreham entdeckt wurde, bemerkte man, dass es sowohl den innern als den äussern Theil der Brust einnahm und sich allmählig zu den anderen Theilen des Körpers ausdehnte, besonders zu den Knochen, Sehnen und Bändern und auch zu den Muskeln, aber hier in einem gerin-

geren Grade. Sonntags den 10. März beobachteten wir das Leuchten der Knorpel und Knochen der Rippen, zwischen der vierten bis zur siebenten auf der rechten Seite, und auf dem Rücken von der fünften bis zur neunten, nahe bei dem Puncte, wo sie an den Wirbeln befestigt sind. Das Licht im Innern entsprach hinsichtlich der Lage dem Lichte auf dem äussern Theile der Brust. An den Eingeweiden der Brust oder des Unterleibes wurde kein Phosphoresciren beobachtet. Es dehnte sich ferner über die rechte und ein wenig über die linke Lendengegend, die Gegenden des Kreuzbeins und die der Weichen bis zur Einfügung des Streckmuskels der *vagina femoris* zwischen die beiden Lagen der *fascia lata* aus, und wir konnten es von dieser letztern mit unsern Fingern entfernen, wodurch diese ein leuchtendes Aussehen erhielten. Den folgenden Montag setzten wir des Abends unsere Untersuchungen fort. Als wir das Zimmer betraten, bemerkten wir, dass die Intensität des Lichtes sehr abgenommen habe, und nach Untersuchung des Körpers fanden wir, dass das rechte Knie (dessen Bedekkung diesen Tag abgenommen worden war) sehr leuchtete. Als wir nun mit einem Scalpell den Knochen etwas schabten, waren wir erstaunt, zu finden, dass das Leuchten sich keineswegs vermindere, und ob wir es gleich durch anhaltendes Kratzen zerstören konnten, so schien es doch bis in die Knochensubstanz hineinzugehen.

Um uns zu überzeugen, ob Boreham die leuchtende Eigenschaft durch Tomkins mitgetheilt worden sei, brachten wir Montags den 12. einen Theil der leuchtenden Substanz von dem erstern auf die Brust eines andern Leichnams, welcher auf der entgegengesetzten Seite und dem entfernteren Ende des Zimmers befindlich war, und bemerkten demnach Mittwoch den 14., wie wir es vermuthet hatten, dass der Rumpf des letztern in sehr bedeutender Ausdehnung leuchte. Dieser Vorfall beweist deutlich, dass die Substanz von Tomkins dem Leichnam Boreham's mitgetheilt worden war. Um zu wissen, ob das Leuchten seinen Sitz in den feuchten oder trocknen Theilen habe, bezeichneten wir im Dunkeln die Stelle, wo das Leuchten vorkam, und es ergab sich bei Untersuchung an dem Lichte, dass es an dem feuchten Theile sei.

Mikroskopische Beobachtungen. In der Absicht, diese Er-

scheinung aufzuklären, unterwarfen wir einen Theil der le
tenden Substanz, die von dem Leichnam sorgfältig abgek
wurde, einer mikroskopischen Untersuchung, indem wir z
die Ansicht hatten, dass es wegen seiner ausserordentlich scl
len Zunahme von einem niedern Thiere herrühre. Unsre
Untersuchung liess uns wegen der eigenthümlichen Bewe
einiger Molecüle in der Flüssigkeit vermuthen, dass ein
serordentlich kleines Thier anwesend sei. Als wir aber
Sache weiter untersuchten, wobei wir von Bowerbank's
kroskop und seiner Erfahrung in diesen Gegenständen u
stützt wurden, bekamen wir die Ueberzeugung, dass kein
ches Thier, wie die Monas, in der Substanz vorhanden v
Nur erst als wir Gelegenheit hatten, die verschiedenen
ähnlichen Ströme in einer schwachen Auflösung von Gu
Guttä zu beobachten, konnten wir uns die Erscheinung g
rig erklären: denn zuweilen sahen wir Kügelchen von de
nen Seite zur andern schiessen und dann und wann den S
eine beträchtliche Strecke hin dämmen. Bevor wir die
liche Bewegung in dem Gummi Guttä beobachtet hatten,
ten wir uns nicht vollkommen überzeugt, dass kein lebe
Wesen darin vorhanden sei. Während der Untersuchung b
achtete Bowerbank einen kleinen fadenartigen Körper,
über das Feld des Mikroskopes schoss und den er sogleich
eins derjenigen Thiere (*Vibriones*) erkannte, die in so r
licher Menge beim langen Einweichen thierischer Substanz,
z. B. einer Maus in Wasser, gesehen werden. Die Linse,
der wir das Obige beobachteten, vergrösserte den Gegen
ungefähr 900mal, und die Grösse der vorher erwähnten M
cüle, welche mit dem eben erwähnten Vergrösserungs
beobachtet wurden, betrug, so weit wir sie bestimmen kon
ungefähr den 100000sten Theil eines Zolles. Sie waren in
That so klein, dass es ganz unmöglich war, sie mit dem
sten Mikrometer, das bis jetzt verfertigt wurde, zu me
Den Messungen gewisser Thiere zufolge, welche nebst
deren das Leuchten der See bewirken und deren Grösse
werbank zu ungefähr ein Hundertel Zoll angab, waren
Molecüle, denn einen höhern Titel wollen wir ihnen nicht
ben, zum wenigsten 1000mal kleiner. Wir haben die G
der beobachteten Molecüle in Vergleich mit der der kl

hierchen, die bekanntlich der See das so häufig beobachtete höne phosphorescirende Aussehen geben, nur ungefähr bestimmt, obgleich diess mit dem vorliegenden Gegenstande in ner genauen Verbindung steht.

Als ein Theil der leuchtenden Substanz unter das Mikrop gebracht wurde, reichte das ausströmende Licht hin, um s Feld stellenweise zu erleuchten. Das Leuchten schien von er öligen Substanz herzurühren.

Versuche mit Gasen. Als wir durch die mikroskopischen tersuchungen zu der Annahme veranlasst wurden, dass keine uren von Thieren vorhanden seien, beschlossen wir, Mártn.ey's und Murray's Versuche zu wiederholen, hinsichth des Nichtverschwindens des von Thieren ausströmenden sphorescirenden Lichtes in den verschiedenen Gasarten. Zu sem Zwecke bereiteten wir in wohl verstopften Flaschen gende Gase: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlorgas, lensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoffgas, Phosphorerstoffgas. Wir brachten darauf in Flaschen, deren jede t einer dieser Gasarten angefüllt war, einen Theil von leuchdem Muskel, Sehne oder von leuchtendem Bande 40 Minuten g hinein, und folgendes waren die Resultate der Versuche:

ise Wirkung rde bemerkt in	Geringe Wirkung in	Gänzliches Verlöschen in
uerstoff, asserstoff, ckstoff } das Leuchten dauerte 5 Tage lang fort.	Kohlensäure.	Chlorgas.
hlenoxydgas.		Schwefelwasserstoffgas.
sphorwasserstoffgas.		

Den obigen Versuchen zufolge sehen wir uns genöthigt, n Macartney's und Murray's Schlüssen hinsichtlich des chtverschwindens des phosphorescirenden Lichtes abzuweichen, welches aus Thieren ausstrahlt, wenn dieselben in die rschiedenen Gasarten gebracht werden. Bei Betrachtung obier Tabelle bemerkt man, dass das Licht gänzlich verlöscht, wenn es in Chlorgas und Schwefelwasserstoffgas gebracht wird. Diess fand binnen zwei Minuten statt.

Erscheinungen im luftleeren Raume. Hinsichtlich dieses Punctes können wir nicht mit Macartney's und Murray's Meinungen übereinstimmen, da die Phosphorescenz fast ganz verschwand, als wir ein Stück sehr leuchtendes Fleisch in den

Recipienten der Luftpumpe gebracht, die Luft ausgepumpt hatten und dasselbe 15 Minuten lang im luftleeren Raume geblieben war. Als die Luft wieder zugelassen wurde, bekam es sogleich seinen vorigen Glanz wieder, was den Meinungen der oben angeführten Männer entgegen ist. Als wir das Stück Fleisch aus der Kohlensäure enthaltenden Flasche in den Recipienten der Luftpumpe brachten, schien es im Anfange des Auspumpens sein Leuchten in einem geringen Grade wieder anzunehmen, bei weiterem Auspumpen nahm jedoch dasselbe wieder ab. Wurde statt Luft Sauerstoff zugelassen, so bekam es seinen ursprünglichen Glanz bald wieder. Diese Wirkung wurde gleichfalls erzeugt, wenn, wie zuvor, atmosphärische Luft, wie auch, wenn einige von den verschiedenen oben erwähnten Gasarten zugelassen wurden.

Wirkung der verdichteten Luft. Durch das Resultat des vorhergehenden Versuches, nämlich die Verminderung des Glänzens nach Entfernung der Luft, wurden wir zu der Annahme veranlasst, dass die entgegengesetzte Wirkung nach der Verdichtung der Luft erzeugt werden würde. Um diess zu bewirken, verschafften wir uns eine Cavendish'sche Flasche, in welche ein Stück von der leuchtenden Substanz gebracht wurde. Als wir die Verdichtungsröhre angewendet hatten, nahm der Glanz sichtlich zu.

Erscheinung des Leuchtens unter Wasser. Als wir ein Stück leuchtendes Fleisch in ein Glas destillirtes Wasser brachten, behielt es 10 bis 15 Minuten sein Leuchten, und als wir die leuchtende Substanz von einem andern Stücke Fleisch mit einem Messer sorgfältig absonderten und das Wasser mit letzterem umrührten, so sahen wir Kügelchen von leuchtender Substanz in der Flüssigkeit zerstreut, die anderthalb Minuten fortleuchteten.

Verhalten in Milch. Wird die Substanz wie bei dem vorhergehenden Versuche behandelt, so giebt sie der Flüssigkeit ein sehr leuchtendes Aussehen, welches 15 bis 20 Minuten dauert. Der Glanz hängt von der Menge der hineingebrachten Substanz ab.

In Oel. Das Leuchten dauert in diesem Medium drei oder vier Tage lang. Wurde das hineingebrachte Fleisch an den

Enden des Glases gerieben, so wurde die Erscheinung leb-
ter.

In Alkohol. Wird das leuchtende Fleisch in diese Flüssigkeit ge-
icht, so verschwindet das Leuchten binnen zwei Minuten.
giebt dem Alkohol nicht dasselbe Aussehen, welches in
asser oder Milch beobachtet wird.

Hitze. Die Erscheinung verschwindet sogleich, wenn das
ichtende Fleisch in kochendes Wasser und erhitzte Luft ge-
icht wird.

Kälte. Wurde ein Stück solches Fleisch in ein Glas und
ses in eine Frostmischung gebracht, so liess sich nach Ver-
uf von 30 Minuten keine Wirkung beobachten.

Wirkungen verdünnter Mineralsäuren. Stärke der Auf-
ung 6 Drachmen Säure auf 2 Unzen Wasser.

Schwefelsäure. Die Erscheinung verschwand fast sogleich.

Salpetersäure. Die Wirkung war nicht so schnell wie bei
r vorigen.

Salzsäure. Die Wirkung nicht so schnell wie bei der vorigen.

Verdünnte Pflanzensäuren. Die Auflösung war in den-
lben Verhältnissen wie oben.

Essigsäure. Verlöschte bald nach dem Einbringen.

Weinsteinsäure. Wirkung nicht so schnell wie bei der
rigen.

Oxalsäure. Erfordert längere Zeit als die vorige.

Verdünnte Alkalien. Ammoniak. Die Erscheinung ver-
hwand nach dem Einbringen.

Kali. In diesem Medium vergeht einige Zeit, ehe das
uchten verschwindet.

Salzsaures Natron. Eine starke Auflösung dieser Substanz
rlöscht es fast sogleich.

Es würde schwierig sein, die wahre Natur der Ursache
ser Erscheinung anzugeben. Unsere eigenen Beobachtungen
l die Resultate obiger Versuche bringen uns auf die Ver-
thung, dass es die Wirkung eines eigenthümlichen Zustandes
Zersetzung ist, die von atmosphärischen Ursachen ganz
abhängig ist, indem, so viel wir wissen, das Leuchten in
öligen Substanz seinen Sitz hat, welche wir bei der Un-
suchung derselben unter dem Mikroskope bemerkten. Wir

hoffen jedoch in der Zukunft Gelegenheit zu haben, dieselbe Erscheinung zu beobachten und unsre Untersuchungen darüber fortzusetzen.

XXXI.

Ueber die Wirkung des Chlors auf die organischen salzfähigen Basen.

Von

J. Pelletier *).

(*Journ. de Pharm. 24. Jahrgang No. IV. April 1833 S. 153.*)

In einer früheren Abhandlung **) habe ich die Wirkung des Jods auf die organischen salzfähigen Basen untersucht und gezeigt, dass sich das Jod, einige Ausnahmen abgerechnet, mit diesen Substanzen in bestimmten Verhältnissen verbindet, ohne auf ihre Elemente zu wirken. Ich nahm mir vor, in einer zweiten Abhandlung die Wirkung des Chlors auf dieselbe Reihe von Substanzen zu untersuchen, und ich hatte schon eine gewisse Anzahl von Beobachtungen gesammelt, als ich durch Schwierigkeiten aufgehalten wurde, deren Ueberwindung bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft vielleicht unmöglich ist. Ich fand nämlich, dass das Chlor immer auf die Elemente der organischen Alkalien wirkte, wobei es neue Zusammensetzungen erzeugte, welche durch sehr complicirte Reactionen hervorgebracht wurden. Da nun die Wirkungen des Chlors auf die binären und ternären organischen Substanzen noch nicht genau untersucht worden sind und man die Gesetze dieser Wirkungen noch nicht bestimmt kennt, so kann man auch nicht hoffen, die Schwierigkeiten zu überwinden, die bei den quaternären Verbindungen mit einer complicirteren Zusammensetzung

*) Eine vorläufige Notiz über diese Abhandlung wurde bereits im 7. Hefte mitgetheilt. Dieselbe enthielt, wie man sehen wird, eine ganz irrige Angabe über die Farbe des Products der Einwirkung des Chlors auf Strychnin. Die Notiz war den *Compt. rend.* entnommen, aus welchen der Fehler bereits in mehrere deutsche Zeitschriften übergegangen ist. D. H.

**) S. d. Journ. Bd. 11. 752.

entspringen, welche durch einen seiner Natur nach noch so problematischen Körper, wie der Stickstoff ist, entstehen, dessen binäre Verbindungen sogar noch so wenig bekannt sind.

Ich glaubte daher die umfänglichere Arbeit aufgeben und diess anzeigen zu müssen, um denen einen freieren Spielraum zu lassen, die, ungeachtet der sich darbietenden Schwierigkeiten, sich mit dieser Art von Untersuchungen beschäftigen wollten. Ferner glaubte ich, dass es vielleicht nützlich sein könnte, die Beobachtungen bekannt zu machen, die ich über diesen Gegenstand gemacht habe.

Wirkung des Chlors auf das Strychnin.

Lässt man einen Strom Chlorgas in Wasser streichen, worin man zuvor fein gepulvertes Strychnin zerrührt hat, so bemerkt man, dass die Temperatur steigt, das Strychnin angegriffen wird und eine sehr weisse und flockige Substanz auf der Flüssigkeit als Schaum schwimmt.

Wenn man den Strom Chlorgas unterbricht, ehe das ganze Strychnin zersetzt ist und die flockige Substanz durch Filtriren absondert, so findet man in der Flüssigkeit das noch nicht zersetzte Strychnin in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Fährt man fort, in diese Flüssigkeit, welche chlorwasserstoffsaures Strychnin enthält, Chlorgas streichen zu lassen, so wird das aufgelöste Strychnin immerfort angegriffen, als wenn es frei wäre, und neue Mengen flockiger Substanzen bilden sich und erzeugen sich so lange als noch Spuren von Strychnin in der Flüssigkeit vorhanden sind. Wenn man alsdann die Flüssigkeit untersucht, so findet man, dass sie kaum gefärbt ist, ausser in einem Falle, den ich sogleich angeben werde, dass sie aber sehr sauer geworden ist. Mit Ammoniak gesättigt, lässt sie einige weisse Flocken niederfallen, welche aus der eben angegebenen Substanz bestehen, die nicht mehr Strychnin ist, sondern eine auf seine Kosten gebildete Substanz. Endlich erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit chlorwasserstoffsaures Ammoniak, das nur Spuren von organischer Substanz enthält.

Wenn man, statt Chlorgas in das zertheilte Strychnin streichen zu lassen, auf ein aufgelöstes Strychninsalz wirkt, so zeigt sich die Bildung der weissen Substanz auf der Stelle,

und die Chlorblasen bedecken sich mit einer glänzend weissen Hülle, ein weisser Schaum bedeckt bald die ganze Oberfläche der Flüssigkeit. Diese Wirkung dauert so lange fort als noch Spuren von Strychnin in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Sobald sich die ersten Blasen zeigen, wird die Flüssigkeit sauer. Diese saure Beschaffenheit rührt von der Säure her, welche das Strychnin sättigte und die frei wird, und von der Chlorwasserstoffsäure, die sich im Augenblicke der Reaction bildet.

Die Flüssigkeit, in der sich keine Flocken mehr bilden, hält nur eine geringe Menge organischer Substanz aufgelöst, die selbst fast ganz aus dieser flockigen Substanz besteht, welche, obgleich an sich unauflöslich, vermittelst der in der Flüssigkeit sich befindenden freien Säure löslich wird.

Eine Erscheinung, die sich oft zeigt, wenn Strychnin mit Chlor behandelt wird, ist die rothe Färbung, welche die Flüssigkeiten zeigen. Diese Erscheinung aber, von der ich mir zuvor keine Rechenschaft geben konnte, weil sie nicht constant war, ist dem Strychnin fremd, sie rührt vielmehr von ein wenig Brucin her, einer Substanz, welche zugleich mit dem Strychnin in den Ignatiusbohnen und den Krähenaugen enthalten ist. Nun ist es aber bekannt, wie schwer es ist, sich Strychnin zu verschaffen, das ganz frei von Brucin ist. Das Chlor kann also als ein Reagens auf Brucin im Strychnin betrachtet werden.

Das Chlor wird aber, was für die toxikologischen Untersuchungen von hoher Wichtigkeit ist, selbst ein Reagens auf Strychnin, und zwar ein um so schätzbareres Reagens, da es an einem fehlt, um das Strychnin zu entdecken, während es jetzt vermittelst des Chlors entdeckt werden kann, selbst wenn man nur auf kaum merkliche Mengen zu wirken hätte. Ich werde weiter unten auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen, welcher einige Details fordert. Ich will jetzt die Untersuchung der durch die Wirkung des Chlors auf das Strychnin erzeugten weissen Substanz wieder vornehmen. Um sie rein und frei von Strychnin zu erhalten, ist es angemessen, sie in einer etwas verdünnten Auflösung zu erzeugen, und zu diesem Zwecke ein reines und in hundert Theilen Wasser aufgelöstes Strychninsalz zu nehmen. Die Substanz muss nachher, Anfangs in kaltem, sodann in kochendem Wasser gewaschen werden,

von ihr jede Spur freier Säure zu entfernen. Endlich löst man sie in Schwefeläther auf. Vermittelst freiwilliger Abdampfung krystallisirt sie in etwas blätterigen Platten. Vermöge dieser Auflöslichkeit in Aether lässt sich die weisse Substanz schon von dem Strychnin, woraus sie entsteht, unterscheiden, sie kann selbst dazu dienen, diese zwei Substanzen von einander zu scheiden, da das Strychnin in Aether kaum löslich ist. Uebrigens bietet sie folgende Charaktere dar *). Sie ist weiss und besitzt noch ein glänzenderes Weiss, wenn sie feucht ist, beim Trocknen wird sie etwas grau, sie ist in Wasser kaum löslich, ihr Geschmack ist bitter, aber bei weitem weniger als der des Strychnins, sie hat etwas Aromatisches, löst sich sowohl in verdünntem als in rectificirtem Alkohol sehr gut auf, krystallisirt in ausserordentlich feinen und fast mikroskopischen Nadeln. Sie sättigt nicht nur die Säuren nicht, sondern scheint sich auch nicht einmal mit ihnen verbinden zu können, sie befördern jedoch ihre Löslichkeit. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, bei 150° C. fängt sie an schwarz zu werden und verkohlt sich unter Verbreitung von Dämpfen von Chlorwasserstoffsäure. Einige Untersuchungen, deren Aufführung hier zwecklos wäre, scheinen zu beweisen, dass die Chlorwasserstoffsäure in dieser Substanz nicht vorhanden ist, dass aber das Chlor in ihre Elemente eingeht.

Wenig Analysen haben mich mehr als die dieser Substanz beschäftigt; ich habe sie sehr oft wiederholt. Ich wünschte als Resultat directer Versuche einfache oder zum wenigsten rationelle Verhältnisse zu finden, die mir die genaue Theorie der Wirkung des Chlors auf Strychnin und vielleicht auch auf andere organische Substanzen an die Hand geben möchten; unglücklicher Weise habe ich aber in dieser Beziehung nichts Befriedigendes erhalten. Jedoch will ich die Zusammensetzung der Substanz nach den Analysen geben, die durch ihre Uebereinstimmung mir einiges Vertrauen eingeflösst haben.

Kohlenstoff	50,16
Wasserstoff	4,74
Stickstoff	5,19
Chlor	24,50
Sauerstoff	15,41
	100,00.

*) Wollte man diese Substanz mit einem Namen bezeichnen, so könnte man sie Chlorostrychnin nennen.

Diese Resultate wurden nach folgenden Daten bere

Für den Kohlenstoff und Wasserstoff:

Angewandte Substanz	0,318
Kohlensäure	0,557
Wasser	0,125.

Für den Stickstoff:

Angewandte Substanz	0,731
Stickstoff	30 Cubikcent.
Temperatur	4°
Druck	0,762 M.

Für das Chlor:

Angewandte Substanz	0,305
Chlorsilber	0,303.

Es würde unnütz sein, diese Zusammensetzung durc Formel auszudrücken, denn es ist mir nicht möglich ge mit dieser Substanz bestimmte Verbindungen zu bilden unc lich ihr Atomgewicht zu bestimmen.

Folgende Formel zeigt blos das Verhältniss der Ato

Kohlenstoff	45	Atome
Wasserstoff	26	-
Stickstoff	2	-
Chlor	4	-
Sauerstoff	5	-

Es würde hier die Zahl für das Chlor zu hoch wenn das Chlorsilber nicht etwas zu niedrig angenommen den ist.

Es lässt sich aber aus der eben angeführten Elem Analyse schliessen, dass die durch die Wirkung des auf das Strychnin erhaltene Substanz das Product eine action ist und nicht ein Chlorstrychnin; denn wenn m Zahl für das Chlor abzieht, so sind die Elemente der ü Stoffe nicht mehr in gehörigen Verhältnissen, um Str darzustellen. Der Kohlenstoff findet sich in geringerer M der Sauerstoff in grösserer. Was den Wasserstoff betri findet er sich in fast gleicher Menge darin; da aber du Chlor offenbar Wasserstoff entzogen wurde, weil sich wasserstoffsäure bildet, so muss nothwendig auch Was in Wasser übergegangen sein. Dieser Gegenstand er noch mehrere Untersuchungen.

Die Wirkung des Chlors auf Strychnin, als Erkenn mittel bei dem Aufsuchen dieser Substanz betrachtet,

mir, wie ich bereits erwähnt habe, in Betrachtung gezogen werden zu müssen. Die Empfindlichkeit des Chlors als Reagens für das Strychnin ist sehr bedeutend, und man kann dadurch selbst Spuren desselben entdecken. Kaum steigt eine Blase von Chlorgas in einer Strychninlösung auf (und das Strychnin ist immer in den sauren oder sauer gemachten Flüssigkeiten aufgelöst), als auf dem Wege der Blase sich eine weisse Wolke zeigt und sich in der Flüssigkeit ausbreitet. Unter den organischen Substanzen kann ich nur den Eiweissstoff und die Gallerte nennen, welche ähnliche Erscheinungen erzeugen; aber der durch das Strychnin gebildete Niederschlag ist in Alkohol und Aether löslich, während die durch Chlor in einer Auflösung von Gallerte oder Eiweiss gebildeten Niederschläge in Alkohol und Aether unlöslich sind. Selbst wenn durch Chlor gefälltes Strychnin sich in einer Flüssigkeit befände, welche Eiweissstoff und Gallerte enthielte, so könnte man sich des Alkohols bedienen, um die beiden Niederschläge von einander zu scheiden.

Wirkung des Chlors auf das Brucin.

Beim ersten Versuche liess ich einen Strom reines Chlorgas durch eine neutrale Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Brucin gehen. Dass ich Anfangs mit einem Brucinsalze arbeitete, das sich auflösen lässt, geschah darum, um mich zu überzeugen, ob sich eine Erscheinung zeigen würde, ähnlich der, die man bei der Behandlung eines Strychninsalzes beobachtet, und ob sich, sobald die ersten Blasen von Chlorgas aufsteigen, eine unlösliche Substanz bilde, was sich nicht so gut ergeben haben würde, wenn blos mit destillirtem Wasser eingerührtes gepulvertes Brucin dazu genommen worden wäre. Das Chlor trübte die Flüssigkeit nicht; sie wurde aber Anfangs gelb, nachher orangefarbig, hellroth und endlich blutroth. War sie zu diesem Puncte gelangt, so nahm die Farbe ab, indem sie dieselben Nüancen in umgekehrter Ordnung wieder durchmachte. War sie wieder zu dem Puncte gelangt, wo sie nur noch gelblich war, so bildeten sich in der Flüssigkeit Flocken und erzeugten sich drei Tage lang, so lange die Operation dauerte. Nach diesem Zeitpuncte gab die filtrirte Flüs-

sigkeit nur vermittelst des Chlors leichte Flocken und war sehr sauer geworden.

Bei einer zweiten Operation wurde reines Chlor in gepulvertes, in destillirtes Wasser eingerührtes Brucin geleitet, wobei sich das Brucin auflöste. So lange noch ungelöstes Brucin vorhanden war, zeigte die Flüssigkeit keine saure Reaction, obgleich sich Chlorwasserstoffsäure bildete; denn diese wurde, je nachdem sie sich auf Kosten eines Theiles des zersetzten Brucins bildete, durch das freie Brucin gesättigt. Im Augenblicke, wo sich das ganze Brucin aufgelöst hatte, war die Flüssigkeit neutral und besass eine gelbe Farbe; sie wurde aber sogleich sauer, indem sie sich rosenroth, nachher roth färbte, nach dem Gange, den wir bei der Behandlung des chlorwasserstoffsauren Brucins angegeben haben. Auch zeigten sich gegen das Ende gelbliche Flocken, und als diese sich nicht mehr merklich bildeten, wurde die Operation geendigt. Die gesammelten Flocken, Anfangs mit kaltem, nachher mit kochendem Wasser gewaschen, zogen sich bis zu einem sehr kleinen Volumen zusammen. Die Flüssigkeit, von der sie abgesondert wurden, mit Ammoniak gesättigt, gab einige Flocken, deren Gewicht unbedeutend war, und nahm eine weinrothe Farbe an. Beim Abdampfen erhielt ich viel schmuzig roth gefärbtes chlorwasserstoffsaures Ammoniak; es war aber nicht möglich, diese färbende Substanz von dem Chlorwasserstoffammoniak, von dem sie durchdrungen war, abzusondern.

Bei einem dritten Versuche wurde mit der Operation in dem Augenblicke aufgehört, wo die Flüssigkeit das Maximum ihrer Färbung erreicht zu haben schien. Mit Ammoniak gesättigt, gab sie eine flockige Substanz, die nach dem Waschen und Trocknen das Aussehen eines Harzes hatte. Diese glänzend weisse, im Wasser unlösliche Substanz war in Alkohol löslich, krystallisirte aber nicht, ihr Geschmack war bitter, jedoch enthielt sie kein Brucin mehr, denn zwei Decigrammen, einem Kaninchen eingegeben, afficirten das Thier nicht.

Die flockige Substanz, die sich von selbst aus der Brucinauflösung abgeschieden hatte, eben sowohl als die, welche durch Ammoniak gefällt worden war, konnte in keinem Auflösungsmittel krystallisiren noch ohne Zersetzung sublimirt werden, endlich zeigten sie keine Eigenschaft, vermöge deren sie

als chemisch reine oder der Reinigung fähige Substanzen betrachtet werden könnten. Ich war daher genöthigt, sie aufzugeben, denn ich hätte nur mit einer Elementaranalyse derselben meine Zeit verschwendet. Wie dem auch sei, so ist doch einleuchtend, dass sich das Chlor nicht direct mit dem Brucin verbindet, dass es aber auf seine Elemente kräftig wirkt, dass es dasselbe in eine harzige Substanz umwandelt, wobei es sich eines Theiles seines Wasserstoffs bemächtigt, mit dem es sich verbindet und Chlorwasserstoffsäure erzeugt.

Wirkung des Chlors auf das Chinin.

Durch gepulvertes und in destillirtes Wasser eingerührtes Chinin wurde ein Strom Chlorgas geleitet; das Chinin löste sich sogleich auf, indem es der Flüssigkeit zuerst eine rosenrothe, nachher violett rothe, endlich eine dunkelrothe Farbe mittheilte. In diesem Augenblicke war das ganze Chinin aufgelöst. Die Entwicklung des Chlorgases wurde fortgesetzt, die Farbe nahm an Intensität ab und es wurde eine klebrige röthliche Substanz niedergeschlagen, die sich an die Wände der Flasche fest anhing, bei ihrer Aussetzung an die Luft aber zerreiblich wurde. Um diese Substanz von der freien Chlorwasserstoffsäure zu befreien, von der sie durchdrungen war, kochte ich sie mehrere Male in Wasser. Ich werde sie sogleich untersuchen.

Die Flüssigkeit, von der die klebrige Substanz sich abgeschieden hatte, zeigte eine stark saure Reaction; wenn sie mit Ammoniak gesättigt wurde, schieden sich gelbe Flocken ab, die beim Trocknen braun wurden und der Substanz ähnlich waren, die sich von selbst niedergeschlagen hatte. Um sie von Chinin zu befreien, wurde sie mit Wasser behandelt, das durch Schwefelsäure sauer gemacht worden war. Die Substanz löste sich in der Wärme auf, schied sich aber beim Erkalten ab. Wenn sie Chinin enthalten hätte, so wäre dieses in der sauren Flüssigkeit zurückgeblieben.

Endlich gaben die ammoniakalischen Flüssigkeiten, aus denen die harzige braune Substanz erhalten worden war, im Wasserbade abgedampft, viel durch dieselbe Substanz roth gefärbten Salmiak. Es schied sich selbst ein Theil der harzigen Substanz ab, wenn der Salmiak aufgelöst wurde.

Basisches schwefelsaures Chinin, fein gepulvert und im Wasser zertheilt, wurde der Wirkung des Chlors unterworfen. Es löste sich sogleich auf. Die Flüssigkeit wurde gelb, roth und endlich grün. Erst in diesem Augenblicke fielen graue Flocken nieder. Ammoniak, in die Flüssigkeit gegossen, bewirkte darin nur einen geringen Niederschlag. Bei einem andern Versuche, wobei ich die Flüssigkeit nur bis zur rothen Färbung gelangen liess, gab Ammoniak einen reichlichern Niederschlag, welcher aus einer Substanz bestand, die alle Charaktere der bei der directen Behandlung des Chinins mit Chlor erhaltenen harzigen Substanz hatte. Es scheint also, dass die Schwefelsäure die Fällung der harzigen Substanz hindere, dass, wenn sie so aufgelöst erhalten wird, sie fortdauernd durch das Chlor angegriffen wird und dass sie eine grössere Veränderung erleidet, welche sich durch die grüne Farbe offenbart.

Endlich nahm gepulvertes Chinin, der Wirkung des reinen und trocknen Chlors ausgesetzt, viel Chlor auf und eine grünliche Farbe an. Mit Wasser behandelt, löste es sich nur in geringer Menge auf und das Wasser wurde sauer. Es enthielt, nach einer Behandlung mit kochendem Wasser, freie Chlorwasserstoffsäure; es löste sich blos ein Theil auf; es blieb eine braune Substanz zurück, ähnlich der, welche durch die Wirkung des feuchten Chlors auf das Chinin erhalten wurde.

Die unter diesen verschiedenen Umständen erhaltene harzige Substanz schien mir immer identisch zu sein. Sie zeigte folgende Charaktere:

Sie hat eine braune Farbe, einen bittern Geschmack, der nicht so stark ist wie der des Chinins. In kaltem Wasser ist sie kaum löslich, ein wenig in kochendem Wasser. Die sauren Flüssigkeiten lösen sie in der Wärme ziemlich gut auf; sie scheidet sich aber nach dem Erkalten in grosser Menge ab. In verdünntem und absolutem Alkohol ist sie löslich. Aufgelöst in starkem Alkohol, den man verdunsten lässt, scheidet sie sich als ein körniges Pulver ab. Die Körnchen, unter dem Mikroskope betrachtet, scheinen vierseitige Prismen zu sein.

Wirkung des Chlors auf das Cinchonin.

Das Chlor hat auf das Cinchonin eine nicht so kräftige Wirkung wie auf das Chinin, was nicht blos von dem Wider-

stande herrührt, welchen der dem Cinchonin eigenthümliche krystallinische Zustand zeigt, denn das aufgelöste schwefelsaure Cinchonin wird selbst nicht so lebhaft angegriffen als das schwefelsaure Chinin. Die Farbe der mit Chlor gesättigten Auflösung ist nicht so dunkelroth; sie geht nicht in die grüne über, aber die sich bildende und abscheidende flockige Substanz scheint nicht sehr von der durch das Chinin erzeugten verschieden zu sein. In Alkohol aufgelöst, giebt sie auch bei freiwilliger Verdunstung der Flüssigkeit eine ziegelrothe Substanz, die ein etwas krystallinisches Aussehen hat.

Wirkung des Chlors auf das Morphin.

Das Morphin, in Wasser eingerührt und der Wirkung des Chlors unterworfen, färbte sich orangegelb, nachher hellroth. In diesem Augenblicke löste es sich völlig auf. Bei fortgesetztem Durchstreichen von Chlor nahm die rothe Farbe an Intensität ab und ging wieder ins Gelbe über. Während dieser Zeit fiel eine flockige Substanz nieder. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen, wurde mit Alkohol behandelt; es löste sich aber nur ein Theil auf. Der Rückstand war eine unlösliche, geschmacklose, schwarze Substanz, eine Art von Apothem. Die aufgelöste Substanz krystallisirte nicht bei der Abdampfung des Alkohols, sondern blieb als harzige Substanz von rothbrauner Farbe und bitterem Geschmacke zurück.

Wenn die saure Flüssigkeit, aus der die harzigen Substanzen niedergefallen waren, mit Ammoniak gesättigt wurde, so gab sie nur einige leichte Flocken, die sich schon beim Umschütteln wieder auflösten.

Das Morphin wird also unter allen Alkaloïden, die wir bis jetzt der Wirkung des Chlors unterworfen haben, am schnellsten angegriffen; es setzt allein nebst der harzigen Substanz eine Art kohliger Substanz ab, welche als der äusserste Grenzpunct der Zerstörung sehr kohlenstoffreicher vegetabilischer Substanzen erscheint.

Wirkung des Chlors auf das Narcotin.

Das Narcotin, in Wasser eingerührt und mit Chlor behandelt, nimmt Anfangs eine Fleischfarbe an. Die Farbe wird

immer dunkler, bis sie rothbraun wird. Alsdann ist das Narcotin ganz aufgelöst. In diesem Augenblicke fängt es an eine braune flockige Substanz abzusetzen, und die Flüssigkeit wird grünlich. Die flockige Substanz, mit kochendem Wasser gewaschen, wird grün und das Waschwasser ist sauer.

Die grüne Substanz wurde wieder gewaschen, bis sie keine saure Reaction mehr zeigte; alsdann aber war sie schwarz wie Kohle, zerreiblich, unschmelzbar und in Alkohol unlöslich geworden. Es blieb noch eine Art von Apothem zurück.

Das Waschwasser, mit Ammoniak gesättigt, gab eine kleine Menge einer harzigen Substanz von schönem grünen Aussehen.

Das Narcotin, der Wirkung des Chlors unterworfen, nahm schnell eine braun-röthliche Farbe an. Die Masse löste sich zum Theil bei der Behandlung mit Wasser auf, wobei sie die Flüssigkeit grün färbte. Es blieb noch eine unlösliche Substanz von einer schwarz-grünlichen Farbe zurück, welche mit der so eben beschriebenen Aehnlichkeit hatte.

Hier endigen sich meine Versuche über die Wirkung des Chlors auf die organischen salzfähigen Basen. Wie unvollkommen diese Arbeit auch sein mag, so lassen sich doch folgende Schlüsse daraus ziehen:

Schlüsse.

1) Das Chlor verbindet sich nicht mit den unveränderten organischen salzfähigen Basen.

2) Es wirkt auf sie, indem es dieselben zersetzt. Es hat vornehmlich zum Wasserstoffe Verwandtschaft und bildet Chlorwasserstoffsäure.

3) Das Resultat dieser Wirkung ist die Bildung neutraler Substanzen, welche nicht fähig sind, die Säuren zu sättigen, in Wasser nicht sehr löslich, in Alkohol löslich sind und nur in dem Falle ein krystallinisches Aussehen zeigen, wenn sie aus Chinin oder Cinchonin erzeugt wurden.

4) Das Strychnin giebt die bestimmtesten Resultate und erzeugt eine glänzend weisse Substanz, die in Alkohol und Aether löslich ist. Es ist ein aus fünf Elementen bestehender Körper, dessen Analyse weiter oben mit allen Einzelheiten angegeben worden ist.

5) Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Chlors, als eines Reagens für das Strychnin (ein Reagens, das noch fehlte), ist ein schätzbares Entdeckungsmittel dieser so ausserordentlich giftigen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen.

Nachschrift.

Eine der wichtigsten Thatsachen für die gerichtliche Chemie, welche vorstehende Abhandlung enthält, ist die ungemein grosse Empfindlichkeit des Strychnins gegen das Chlor. Es schien mir besonders interessant, diese Thatsache genauer zu prüfen und wo möglich die Grenze der Einwirkung zu bestimmen. Wird trocknes Chlor mit trocknem Strychnin oder dessen Salzen zusammengebracht, so wird dieses scheinbar dadurch nicht verändert; lässt man aber das Chlor durch die Auflösung desselben streichen, so treten augenblicklich die Erscheinungen ein, welche Hr. Pelletier ausführlich beschrieben hat. Einmal war das Strychnin mit Brucin verunreinigt, und sogleich wurde die rothe Färbung deutlich. Ich löste darauf 0,01 Grm. essigsaures Strychnin in 50 Grm. Wasser auf und liess Chlor hindurchgehen, und der flockige Niederschlag trat sogleich ein. Als dieselbe Quantität des Strychninsalzes in 80 Grm. Wasser gelöst worden war, trat die Trübung und endlich der flockige Absatz gleichfalls, obwohl erst ein wenig später, ein. Ich glaube die rothe Färbung des Brucins für ein ebenfalls sehr empfindliches Reagens halten zu dürfen.

R. F. Md.

XXXII.

Aconitsäure.

Buchner jun. *) hat Peschier's Aconitsäure untersucht, deren Eigenthümlichkeit bekanntlich sehr zweifelhaft war.

Die krystallisirte Säure gab:

	1.	2.
Kohlenstoff	41,01	41,84
Wasserstoff	3,44	3,80
Sauerstoff	55,55	54,36
	100,00	100,00.

*) Repertor. f. d. Pharm. 2. R. 13. 145.

Das Silbersalz gab 69,51 p.C. Silberoxyd und die
in demselben:

Kohlenstoff	48,71
Wasserstoff	2,23
Sauerstoff	49,06
	100,00.

Hieraus ergiebt sich für letztere:

4 At. Kohlenstoff	49,45
2 At. Wasserstoff	2,02
3 At. Sauerstoff	48,53
$C_4 H_2 O_3 = 618{,}223$	100,00;

für die freie Säure aber:

4 At. Kohlenstoff	41,84
4 At. Wasserstoff	3,41
4 At. Sauerstoff	54,75
$C_4 H_2 O_3 + H_2 O = 730{,}703$	100,00.

Diess ist, wie man sieht, die Zusammensetzung der
leïn- und Fumarsäure. Sie enthält im freien Zustande, w
an Basen gebundene Aepfelsäure, gleiche Atome Kohle
Wasserstoff und Sauerstoff, unterscheidet sich aber im geb
nen Zustande von dieser durch die Elemente eines Wassera

Bei der Vergleichung aber der Eigenschaften der A
säure mit der Maleïn- und Fumarsäure fand der Verf.
Verschiedenheiten, weshalb er dieselbe als eigenthümlich
jenen nur isomerische Säure betrachtet. Wir müssen d
auf die Abhandlung verweisen.

Der Verf. zweifelt dabei auch, ob die Equisetsäu
der Maleïnsäure wirklich identisch oder nicht vielmehr bl
derselben isomerisch sei.

Literatur.

Berzelius, Jahresbericht über die Fortschritte der phys. W
schaften, übers. von Wöhler. 16. Jahrg. 2 Hefte. Tü
1 Thlr. 4 G

v. Kirchbach, Chemie und Mineralogie der Gewerbkunde.
Heft 4—6. Leipzig. n. 1 Rth

Dumas, Handbuch der Chemie in ihrer Anwendung auf Kün
Gewerbe. V. s. Weimar. 15 G

Prestinari, Handbuch der Cameralchemie. 1. Bd. Theor
Chemie. 1. Lief. Heidelb. n. 12 G

Literarischer Anzeiger
1838. № I.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff* und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann*, beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz 1 Gr. no. B. Z.

XXXIII.

Chemische Untersuchungen über die Vegetation, zur Entscheidung, ob die Pflanzen Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen.

Von

Boussingault.

(Comptes rend. T. VI. p. 102.)

Der Stickstoff scheint ein constanter Bestandtheil der Pflanzen zu sein, und man ist fast allgemein dahin gekommen, zu glauben, dass die vegetabilischen Nahrungsmittel einen grossen Theil ihrer Nährungsfähigkeit den stickstoffhaltigen Substanzen verdanken, die sie enthalten. Gay-Lussac hat schon die Gegenwart des Stickstoffes in einer grossen Anzahl von Samen nachgewiesen, und die Analysen, welche ich angestellt habe, um seine Menge in den zum Futter angewandten Samen zu bestimmen, haben gezeigt, dass er in ziemlich grosser Quantität darin erscheint. Die Wicken, die weissen Bohnen und die Linsen haben 4 bis 5 $\frac{0}{0}$ Stickstoff geliefert. Der Kleesamen enthält, wie man aus dieser Abhandlung ersehen wird, 7 $\frac{0}{0}$.

Die Gegenwart des Stickstoffes in den verschiedenen Organen der Pflanzen rührt von gewissen sticksoffhaltigen Substanzen her, welche darin verbreitet sind und welche in ihrer Zusammensetzung eine grosse Analogie mit den animalischen Substanzen zeigen.

Bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse über die chemischen Erscheinungen der Vegetation wissen wir, dass unmittelbar nach dem Keimen, sobald die Pflanze aus dem Samenkorn hervorgegangen ist, ihre Organe, indem sie auf die Kohlensäure, welche einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmacht, unter gewissen Bedingungen der Wärme und des Lichts einwirken, den Kohlenstoff daraus assimiliren können; ausserdem ist bekannt, dass dieselben Organe zu gleicher Zeit die Elemente des Wassers aufnehmen.

So wird ein Samenkorn unter Einfluss der Luft, des Wassers, des Lichts und einer gewissen Wärme keimen, eine Pflanze

entwickeln, welche, durch diese Hülfsquellen allein, wenn a
nicht eine vollkommene Entwickelung erlangen, sich dersel
doch sehr nähern wird, z. B. blühen und Anzeichen ei
Fruchtbildung geben kann. Während des Verlaufs dieser V
getation wird das Samenkorn eine Pflanze erzeugen, welche
mehr als dieses selbst wiegen wird, beide in gleichem Zusta
der Trockenheit genommen. Diesen Versuch hat H. v. Sau
sure *) zuerst angestellt, indem er Bohnen in Kieselsand k
men liess und mit destillirtem Wasser begoss. Ganz ähnli
Resultate habe ich mit Kleesamen erhalten; 10 Gewichtsth
davon gaben eine Pflanze, welche 26 wog.

Durch die wohlbekannte Einwirkung, welche die Blät
auf die Kohlensäure ausüben, begreift man, wie eine Pfla
mit Hülfe der Feuchtigkeit und allein der Bestandtheile
Atmosphäre wachsen und ihr Gewicht vermehren kann. In
That haben die Untersuchungen, welche diese Einwirkung b
weisen, gezeigt, dass die Lebenskraft anfangs sich auf
Sauerstoff richtet, während des Keimens; und dann auf die Ko
lensäure, während des Wachsens im eigentlichen Sinne. Al
keine dieser Untersuchungen hat positiv bewiesen, dass e
bemerkbare Quantität Stickstoff aus der Luft absorbirt word
ist.

Es ist wahr, dass vor langer Zeit Priestley und n
ihm Ingenhousz eine offenbare Stickstoffabsorption währ
des Wachsens wahrzunehmen glaubten; aber die Versuc
welche seitdem durch Saussure wiederholt worden sind,
zwar mit genaueren eudiometrischen Hülfsmitteln, haben
zeigt, dass eine solche Absorption nicht stattfinde. Dieser g
schickte Beobachter glaubt sogar eine geringe Aushauchung
Stickstoff bemerkt zu haben.

Saussure's Resultate sind durch die neueren Versu
von Digby bestätigt worden, bis auf den Punct, dass die
Physiolog nachwies, dass eine Aushauchung von Sticks
nicht stattfinde. Indessen war die Gegenwart des Stickst
in den Pflanzen ganz unbezweifelt, und die Assimilation die
Stoffes während des Wachsens war schon durch die Verv
fachung des Samens bewiesen; man war daher genöthigt,
zunehmen, dass in den Versuchen, welche ich angeführt h

*) S. dieses Journ. Bd. III. p. 123.

id in denen man den Samen allein auf Kosten des Wassers id der Atmosphäre keimen liess, das Wachsen ohne Beihülfe s Stickstoffs stattfand. Diese Meinung wurde unterstützt ırch die Schwierigkeit, ja sogar die Unmöglichkeit, Pflanzen ımen tragen zu lassen, während sie allein aus der Atmohäre und dem Wasser genährt werden.

Man sah ganz deutlich in diesen der Cultur der Pflanze günstigen Versuchen, dass der Same, als der an Stickstoff chste Theil der Pflanze, nicht wieder erzeugt wurde. Man ırde daher darauf geführt, anzunehmen, dass der ursprünglich Samen enthaltene Stickstoff durch die ganze kränkliche und vollkommene Pflanze, welche daraus entsprossen war, sich rtheilt habe.

In der Natur wächst eine Pflanze nicht allein auf Kosten s Wassers und der Atmosphäre; die Wurzeln, welche diebe an den Boden befestigen, haben einen wesentlichen Anil an ihrer Ernährung; unter den gewöhnlichen Verhältnis ı entwickelt sich eine Pflanze durch das gleichzeitige Zusamntreffen der Ernährung durch die Wurzeln aus dem Boden d der Absorption gasförmiger Bestandtheile aus der Luft durch Blätter.

Da es anderweitig bekannt ist, dass die Nahrung, wele der Boden liefert, stickstoffhaltig ist, so hat man den Dünr als die vorzüglichste, ja sogar für die einzige Quelle des ckstoffs in den Pflanzen betrachtet.

Die Beobachtungen von Hermbstädt, welche zeigten, ss die Cerealien, unter dem Einfluss des stickstoffreichsten Düngers gebaut, auch den meisten Gluten enthalten, verleihen dieser ısicht ein besonderes Gewicht; auch Hermbstädt schloss aus ıen Versuchen, dass die Pflanzen aus dem Dünger allen ickstoff aufnähmen.

Dessen ungeachtet giebt es einige landwirthschaftliche Erbrungen, welche uns geneigt machen können, anzunehmen, dass ter mehrern Umständen die Pflanzen in der Atmosphäre eine ırtie Stickstoff antreffen, der zu ihrer Organisation beiträgt; ı indessen die Wichtigkeit dieser Thatsachen recht einzusen, muss man von einem allgemeinen Gesichtspuncte aus die ıtur der im Boden verbreiteten Nahrung und der durch die urzeln aufgenommenen betrachten.

Indem ich alle hypothetischen Ideen über den Einfluss d
Erde auf die Vegetation bei Seite setzte, betrachtete ich
Thaer den Dünger, oder die daraus hervorgehende Düngerer
als das zur Vegetation am meisten beitragende Agens und na
an, dass die Kraft der Vegetation durch das Verhältniss b
stimmt würde, in welchem sich der Nahrungssaft in dem u
gebenden Erdreich befindet.

Ich verstehe nämlich unter Nahrungssaft diejenige Pa
des Düngers, welche fähig ist, von den Wurzeln aufgesog
zu werden, mit einem Worte denjenigen Theil, welcher na
dem eben genannten grossen Landwirth die Fruchtbarkeit d
Bodens ausmacht.

Durch die Ernten ist der Boden meist erschöpft, sei
Fruchtbarkeit gemindert; aber diese Verminderung ist keine
wegs für alle Bebauungsweisen dieselbe. Die Pflanzen leb
aus den Bestandtheilen der Luft und des Bodens; man begrei
dass diejenigen, welche reichlich aus der Luft schöpfen, de
weniger den Boden erschöpfen werden. Man begreift eben
dass die vollständigen Einsammlungen, wie die vollständig
der Knollengewächse, des Krappes, den Boden am allermeis
aussaugen.

Die Ernten hingegen, welche die Wurzeln in dem Bod
lassen und die Blätter auf dem Erdreich, werden das La
weniger berauben, da durch die nachfolgenden Bearbeitung
die zurückgelassenen Pflanzenreste in wirklichen Dünger u
gewandelt werden. Die Ernten besitzen demnach, bei so
gleichen Umständen, sehr verschiedene erschöpfende Krä
Thaer, der mit Nachdruck in die Landwirthschaft eine Prä
sion einzuführen suchte, die vor ihm nicht gekannt war,
versucht, die verschieden erschöpfenden Kräfte der einzel
Bebauungen durch Zahlen auszudrücken. Ohne hier die nu
rischen Verhältnisse anzuführen, welche er aus seinen lan
Beobachtungen abgeleitet hat, Verhältnisse, welche unter v
schiedenen meteorologischen Bedingungen vielleicht aufhö
wahr zu sein, will ich blos das allgemeine Resultat anführ
zu dem er gelangt ist, nämlich dass die nahrhaftesten Pflanz
diejenigen, von denen ein gegebenes Gewicht die meisten Thi
ernähren kann, genau dieselben sind, welche den Boden
meisten erschöpfen.

Thaer stellt nun den Grundsatz auf, dass die wirksamen Düngerarten, diejenigen, welche dem Boden die meiste ruchtbarkeit verleihen, auch diejenigen sind, welche die meiste lahrungssubstanz enthalten. Andererseits habe ich in meiner bhandlung über die Futterarten gezeigt, dass diejenigen die ahrhaftesten sind, welche den meisten Stickstoff enthalten. Indem man diese beiden Resultate zusammenhält, findet man, dass lejenigen Bebauungen, welche dem Boden den meisten Stickoff entziehen, denselben auch zugleich am meisten erschöpfen.

Es leuchtet daraus ein, dass während der Erschöpfung des dens die erschöpfende Kraft namentlich gegen die stickstofflige Substanz gerichtet ist, welche einen Bestandtheil des ahrungssaftes ausmacht, und dass man, um dem Boden denlben Grad von Fruchtbarkeit wieder zu verleihen, welchen er r der Bebauung besessen hat, man durch den Dünger eine uivalente Menge von stickstoffhaltiger Materie in denselben neinbringen muss.

Wenn nun auch im Allgemeinen die Bebauungen den Boen erschöpfen, so giebt es doch auch solche, die denselben uchtbarer machen; dahin gehört z. B. die des Klees.

Es scheint, dass, indem man die Wurzeln in dem Boden st und, wie es zu geschehen pflegt, den daraus entstandenen aub darin vergräbt, man dem Erdreich eine grössere Menge n organischer Materie zuführt als die ist, zu dessen Bildung beigetragen und die man zum Futter daraus genommen hat; s dieser Berechnung geht hervor, dass der Boden aus der mosphäre mehr aufgenommen hat als er der eingeernteten lanze lieferte.

Jede Ernte, welche frisch in den Boden vergraben wird, ichert denselben. Die Quantität an organischer Substanz, elche durch die Einsaat hineingebracht wird, ist so unbedeud, dass man sie ganz vernachlässigen kann, und der nützhe Erfolg dieses Verfahrens wird offenbar durch die Einführg der Stoffe in den Boden hervorgebracht, welche die Pflanze s der Atmosphäre aufnimmt.

Ich habe gesagt, dass die Physiologen sich überzeugt haben, e Pflanzen nähmen keinen Stickstoff aus der Atmosphäre auf. essen nach den Ideen, welche ich über das wirksame Prin- des Düngers aufgestellt habe, begreift man schwer, wi-

der Boden, indem er nur stickstofffreie Substanzen aufnim
zu einer solchen Fruchtbarkeit gelangen kann, wie er du
die Bebauung der verbessernden Pflanzen wirklich erreichen ka
eine Fruchtbarkeit, welche gestattet, eine reichliche Ernte
Nahrungspflanzen zu machen, also solchen, welche viel Sti
stoff enthalten.

Man muss daher annehmen, dass die verbessernden B
bauungen, die Eingrabung der frischen Pflanzen, die Brac
sich nicht, wie es die Meinung der Physiologen ist, darauf b
schränken, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff aus der L
aufzunehmen, sondern auch Stickstoff.

Dieses sind die landwirthschaftlichen Thatsachen, welc
meiner Meinung nach es sehr wahrscheinlich machen, dass
Blätter der Pflanzen Stickstoff aus der Atmosphäre assimiliren

In manchen Landwirthschaften entlehnt der Landwirth
fruchtbaren Bestandtheile, welche er über den Boden verbreit
geradezu aus der Atmosphäre. Ich kann hier natürlich ni
von Landwirthschaften sprechen, welche sich unter sehr begü
stigenden Verhältnissen befinden; diese indessen muss man
Ausnahmen betrachten; diess sind solche, die den Abgang gr
ser Städte benutzen können u. s. w.

Ich betrachte hier eine abgesonderte Wirthschaft, wel
darauf beschränkt ist, ihren Dünger aus ihren eigenen Hül
quellen herzustellen. Noch muss man einen Unterschied mac
und eine Localität annehmen, welche sich nicht aus Wiesen
hält, die durch die Natur bewässert werden; denn durch
Ueberschwemmungen erhalten die Wiesen fremde organis
Substanzen. Als Beispiel werde ich ein Gut annehmen, w
ches der Bebauung von Cerealien gewidmet ist und eine h
reichend beschränkte Menge von Vieh besitzt. Durch Versu
kennt man die nothwendige Menge Dünger so wie das V
hältniss, welches zwischen der mit Futter bebauten Oberflä
und der, auf welcher die zum Verkauf bestimmten Producte g
wonnen werden, bestehen muss. Ich nehme an, dass das Etabl
sement ganz eingerichtet ist. Alle Jahre wird man Getrei
Käse und Vieh ausführen; es wird also eine constante A
führung stickstoffhaltiger Producte stattfinden, ohne eine in B
tracht kommende Einführung eben dieser Substanzen. Des

ıgeachtet wird die Fruchtbarkeit des Bodens nicht geschwächt ırden.

Man sieht, dass in ähnlichen Fällen die fortwährend aus-:führte organische Materie ersetzt werden wird durch den ıbau von verbessernden Pflanzen oder durch Brache, und die ınst des Landwirthes besteht darin, eine Schlagwirthschaft annehmen, welche den besten und schnellsten Uebergang der emente aus der Atmosphäre in den Boden begünstigt.

Indem man die Thatsachen, welche der Idee, dass die lanzen Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen, günstig oder tgegen sind, zusammenfasst, so sieht man, dass man die :age als unentschieden betrachten kann, und in der Hoffnung, sselbe zu lösen, habe ich die Versuche unternommen, welche ın Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung ausmachen.

Ich habe die Analyse angewandt und habe die Zusammentzung des Samens mit der der eingesammelten Pflanze verichen, welche sich allein auf Kosten der Luft und des Wasrs entwickelt hatte. Obwohl die Untersuchungen, mit denen h mich beschäftigt habe, speciell sich auf den Stickstoff bezon, so bestimmen sie doch mit Genauigkeit die Elemente, welıe während des Keimens und Wachsens des Weizen- und leesamens verloren und erworben worden sind. Ich studirte zuerst e Keimung des Klees; ich nenne die erste Periode der Keimıg die Epoche, in welcher die *Radiculae* entwickelt werden; e zweite, in denen die Samenblättchen gebildet werden.

Erste Periode:

	Kohle.	Wasserstff.	Sauerstff.	Stickstff.
893 Grm. Samen enthalten:	1,222	0,144	0,866	0,173
ıben an gekeimtem Samen				
241 Grm., welche enthalten:	1,154	0,141	0,767	0,178.
Unterschiede:	— 0,068	— 0,003	— 0,099	+ 0,005.

Zweite Periode:

	C.	H.	O.	N.
074 Grm. Samen enthalten:	1,054	0,124	0,747	0,149
ıben an gekeimtem Samen				
727 Grm., welche enthalten:	0,817	0,104	0,656	0,150.
Unterschiede:	— 0,237	— 0,020	— 0,091	+ 0,001.

Die Analyse ergiebt, dass während der ersten Periode der imung der Klee einen Allgemeinverlust von 0,068 erlitten hat.

Dieser besteht in Kohlenstoff und Sauerstoff; das Gewicht verlorenen Sauerstoffes ist grösser als das des Kohlenstoffes; Verlust an Wasserstoff und Stickstoff ist zu gering, um ni ein Beobachtungsfehler sein zu können.

Während der zweiten Keimungsperiode hat der Klee glei falls Kohlenstoff und Sauerstoff verloren, aber hier überst der Kohlenstoffverlust den des Sauerstoffes. Ausserdem z die Analyse einen nicht zweideutigen Wasserstoffverlust. M findet denselben Stickstoffgehalt wie vor der Keimung; Allgemeinverlust ist bis auf 0,117 gestiegen.

Die Keimung des Weizens zeigt ganz ähnliche Result

Ich bezeichnete mit der ersten Periode das Erscheinen Radiculae; mit der zweiten, in welcher die jungen Stengel Länge des Kornes erlangen; mit der dritten, in welcher grünen Theile in dem Samenkorne vorherrschen. Die St hatten dann eine Länge von 3 bis 5 Centimeter.

Erste Periode.

Der Weizen hatte 0,028 Grm. während der Keim verloren.

	C.	H.	O.	N
2,429 Gr. Weizen enthielten:	1,132	0,141	1,073	0,0
das gekeimte Korn enthielt:	1,111	0,139	1,026	0,0
Unterschiede:	— 0,021	— 0,002	— 0,047	+ 0,0

Zweite Periode.

Der Weizen hatte 0,034 verloren.

	C.	H.	O.	N
2,130 Gr. Weizen enthielten:	0,993	0,124	0,940	0,0
der gekeimte Weizen enthielt:	0,932	0,121	0,929	0,0
Unterschiede:	— 0,061	— 0,003	— 0,011	+ 0,0

Dritte Periode.

Der Weizen hatte 0,16 verloren.

	C.	H.	O.	N
2,705 Gr. Weizen enthielten:	0,945	0,117	0,895	0,0
gaben gekeimten Weizen				
1,704 Gr., welche enthielten:	0,804	0,104	0,723	0,0
Unterschiede:	— 0,141	— 0,013	— 0,172	+ 0,0

Diese allgemeinen Resultate über die Keimung, zu de man durch die Analyse geführt wird, weichen, wie man si

von denen ab, welche man früher erhalten hat, indem man sich darauf beschränkte, die Einwirkung der keimenden Samen auf die Atmosphäre zu untersuchen.

Die bis jetzt angewandte monometrische Methode hat gewiss grossen Vorzug vor der Analyse; nämlich direct die Gasarten zu bestimmen, welche während des Keimens sich entwikkeln können. Diess ist die Grenze ihrer Anwendbarkeit. Die Substanzen, welche unter einer andern Gestalt entweichen, sind durch diese Methode nicht aufzufinden.

Andrerseits ist die Elementaranalyse unfähig, uns über die eigenthümliche Natur der Producte aufzuklären, welche während des Pflanzenlebens entstehen, aber sie lehrt uns mit Genauigkeit die rohen Substanzen kennen, welche aufgenommen oder ausgeschieden sind, welches auch der Zustand sei, unter dem sie die Pflanze verlassen oder sich mit ihr verbunden haben.

In den ersten Perioden der Keimung z. B. beweist die monometrische Methode, dass sich immer auf Kosten der Luft Kohlensäure bildet. Zuweilen zeigt sie auch eine Absorption von Sauerstoff an. Man hat daraus geschlossen, dass unter diesen Umständen der Same Kohlenstoff verliert. Diess hat auch die Analyse bestätigt, zugleich aber auch einen Sauerstoffverlust nachgewiesen und gezeigt, dass der Sauerstoff sich nicht gänzlich zu Wasser verbindet. Es wird also sehr wahrscheinlich, dass er mit dem Kohlenstoff verbunden ist und, mit den Elementen des Wassers vereinigt, eine nicht gasförmige Verbindung darstellt und dass ein Theil dieses Sauerstoffes aus dem Samen entweicht.

Herr Becquerel nimmt an, dass bei der Keimung stets eine Essigsäurebildung stattfinde. Ich habe mich von der Säurebildung durch Keimung, auf Lackmuspapier, überzeugt.

Indem ich mit diesem gelehrten Physiker erkannte, dass die saure Reaction von der Essigsäure herrühre, so ist es klar, dass dabei, und zwar schon allein durch ihr Erscheinen, ein Samenkorn beim Keimen einen Theil seines Kohlenstoffes verlieren kann, ausserdem dass es mit dem Sauerstoff der Luft Kohlensäure bildet; und unter diesen Umständen ist es wahrscheinlich, dass der zum Samen gehörende Sauerstoff etwas zur Bildung der organischen Säure beiträgt.

Die Bestandtheile des Samens, welche zur Bildung dieser Säure beitragen, können durch eudiometrische Mittel nicht wahrgenommen werden, und man kann diess von allen nicht gasförmigen Producten sagen, welche sich aber, wie die Essigsäure, während des Trocknens der gekeimten Samenkörner verflüchtigen können.

Anbau in einem des Düngers beraubten Boden.

Der Same wurde in einen Kieselsand gesät, welcher vorher bis zur Rothglühhitze erwärmt worden war, um jede Spur organischer Materie zu zerstören. Die Pflanzen wurden mit destillirtem Wasser begossen.

Resultat vom Anbau des Klees während zweier Monate (September und October).

	C.	H.	O.	N.
1,532 Gr. enthalten:	0,778	0,092	0,552	0,110.
Sie gaben eine 1,649 Gr. schwere Ernte, welche enthielt:	1,278	0,146	0,982	0,120.
Unterschiede:	+ 0,500	+ 0,054	+ 0,430	+ 0,010.

So scheint der Klee während des Anbaues durch zwei Monate einen Gewinn an Stickstoff gemacht zu haben; der Ueberschuss desselben scheint gross genug, um nicht einem gewöhnlichen Beobachtungsfehler zugeschrieben werden zu müssen. Das Korn, oder vielmehr die daraus entstandene Pflanze, hat aus der Luft und dem Wasser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen. Es ist bemerkenswerth, dass das Verhältniss, in welchem diese letzten beiden Stoffe zu einander stehen, gerade das ist, in welchem sie Wasser bilden.

Anbau des Klees während dreier Monate (August, September und October).

	C.	H.	O.	N.
1,586 Gr. enthielten:	0,806	0,095	0,571	0,114.
Sie gaben eine Ernte von 4,106, welche enthielt:	2,082	0,271	1,597	0,156.
Unterschiede:	+ 1,276	+ 0,176	+ 1,026	+ 0,042.

Ich gehe jetzt zu den Einwürfen über, welche man gegen die Genauigkeit meines Verfahrens aufstellen kann. Eine gründliche Kritik, welche jedesmal angestellt worden ist, wenn man das Gewicht der Elemente hat bestimmen wollen, welche die Pflanzen aus der Luft und dem Wasser aufnehmen, hat einen Theil der Elemente der Aufnahme des in der Luft schwebenden Staubes durch die Pflanze zugeschrieben. Man kann die Gegenwart dieses Staubes nicht läugnen, und man kann behaupten, dass er gewissermaassen wie eine Art Dünger wirke; und da es unzweifelhaft ist, dass ein Theil desselben einen animalischen Ursprung hat, so muss man vermuthen, bis das Gegentheil bewiesen ist, dass er den Pflanzen den Stickstoff liefere, den sie während des Wachsens aufnehmen.

Um die Zweifel in dieser Hinsicht zu heben, liess ich Klee in einem Apparate keimen und wachsen, welcher die Pflanze vollkommen vor diesem Staube schützte. Die dabei erhaltenen Resultate stimmen mit den schon erwähnten überein.

Uebrigens werden die Beobachtungen über das Wachsen des Weizens alle Einwürfe heben, welche sich auf die Gegenwart des Staubes gründen; denn ich werde zeigen, dass der Weizen, unter denselben Umständen cultivirt wie der Klee, in derselben Zeit und an demselben Orte, keine durch die Analyse nachweisbare Menge Stickstoff aufgenommen hat. Wenn man annimmt, dass der Staub der Luft dazu beiträgt, in den Klee den Stickstoff überzutragen, so ist es gewiss, dass er eben so auf den Weizen wirken müsste.

Anbau des Weizens während zweier Monate (September und October).

	C.	H.	O.	N.
1,244 Gr. Weizen enthielten:	0,580	0,072	0,549	0,043
gaben 1,819 Gr. enthaltend:	0,901	0,116	0,762	0.040.
Unterschiede:	+ 0,321	+ 0,044	+ 0,213	+ 0,003.

Anbau des Weizens während dreier Monate.

	C.	H.	O.	N.
1,644 Gr. Weizen enthielten:	0,767	0,095	0,725	0,057
gaben 3,022 Gr. enthaltend:	1,456	0,173	1,333	0,060.
Unterschiede:	+ 0,689	+ 0,078	+ 0,608	+ 0,003.

Wenn man die Resultate dieser Abhandlung zusammenfasst, so findet man:

1) Dass weder der Klee noch der Weizen während des Keimens Stickstoff aufnehmen oder verlieren.

2) Dass während des Keimens diese Samen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verlieren und dass die Mengen eines jeden dieser Elemente während der verschiedenen Perioden der Keimung variiren.

3) Dass der Klee während des Wachsens in einem gänzlich von Dünger befreiten Boden, allein unter dem Einfluss der Luft und des Wassers Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und eine durch die Analyse nachweisbare Menge Stickstoff aufnimmt.

4) Dass der Weizen, genau unter denselben Bedingungen cultivirt, gleichfalls aus der Luft Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufnimmt, aber nach vier Monaten die Analyse weder einen Verlust noch einen Gewinn an Stickstoff nachweisen konnte.

Nachschrift.

Hr. Dumas berichtete in der Pariser Academie der Wissenschaften folgendermaassen über die vorstehende Arbeit des Hrn. Boussingault (*Compt. rend. VI. 129*):

Die Academie hat gesehen, dass der Verfasser sich die Aufgabe gestellt hat, eine Frage bestimmt zu entscheiden, welche alle Personen, die sich mit den grossen Problemen über die Bedingungen der Existenz der organischen Wesen auf der Erdoberfläche beschäftigt haben, mit Vorurtheil betrachteten. Man weiss sehr wohl, dass die Thiere z. B. durch ihre Respiration Kohlensäure liefern, dass die Pflanzen dieses Gas zersetzen und daraus Kohle aufnehmen. Man sieht daher ohne Schwierigkeit, wie die Kohle der Pflanze durch die Ernährungswege in die Thiere gelangt, durch die Respiration wieder ausgeschieden wird und wie sie wieder zu den Pflanzen zurückkehrt. — Unwillkührlich war man geneigt, anzunehmen, der Stickstoff bleibe hierbei unthätig, denn man weiss, dass derselbe in Gasgestalt nur sehr schwierig Verbindungen eingeht. Man hat indessen nicht hinreichend die Leichtigkeit bedacht, mit welcher

im Gegentheil der aufgelöste Stickstoff kräftige Verbindungen bildet; man hatte vielleicht nicht an die Umstände gedacht, welche sich auf den Weiden der hohen Berge darbieten, von denen man jährlich eine grosse Menge Stickstoff durch den Dünger des Viehes und die Milchwirthschaft entfernt, und wohin doch der Stickstoff nur durch die Atmosphäre selbst gelangen kann.

Hr. B. hatte sich die Aufgabe gestellt, eine der schönsten Fragen der naturwissenschaftlichen Philosophie zu lösen, nämlich ob die Pflanzen Stickstoff aus der Luft aufnehmen und ob sie dieses Gas zu allen Zeiten ihrer Entwickelung assimiliren können. Durch die eigenthümliche Methode der Untersuchung ist es ihm gelungen, diese Frage auf eine höchst vollkommene Weise zu entscheiden. Man darf die Abhandlung des Hrn. B. indessen nur als Einleitung in eine grosse Unternehmung ansehen, welche der Verfasser vollständig ausführen wird.

XXXIV.

Ueber die Vertheilung der stickstoffhaltigen Substanzen in den verschiedenen Organen der Pflanzen.

Von

Payen.

(Compt. rend. T. VI. p. 131.)

Der Verfasser hat der Academie schon früher eine Abhandlung überreicht, in welcher er nachzuweisen suchte, dass alle Radicellen der Pflanzen eine so stickstoffreiche Substanz enthalten, dass sie bei der Destillation freies oder kohlensaures Ammoniak entwickeln *). Der Verfasser ist durch seine Beobachtungen darauf geführt worden, dass die Pflanzen im Augenblicke ihrer Entwickelung ganz allgemein eine stickstoffhaltige Materie enthielten. Diess hat er nun auf die ausgedehnteste Weise festgestellt. Er hat gesehen, dass jedes Organ in seiner Entstehung oder während seiner Entwickelung im Uebermaass eine stickstoffhaltige Materie enthalte; er hat nachgewiesen, dass im

*) Gay-Lussac hat ebenfalls über diesen Gegenstand seine Beobachtungen mitgetheilt. (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LIII. p. 110).

Maasse der Entwickelung des Organs dieser Stoff sich vermindert, während die stickstofffreie Substanz nach und nach das Uebergewicht gewinnt. Diese Thatsache ist ganz allgemein. H. P. hat sich davon durch die Untersuchung einer grossen Anzahl von Pflanzen und der Organe derselben Pflanzen überzeugt. H. P. ist noch weiter gegangen; er hat sich versichert, dass auch das Cambium diese stickstoffhaltige Substanz im Uebermaass darbietet. Er hat gesehen, dass das Holz einen Saft einschliesst, welcher ebenfalls damit beladen ist und den er zum Gegenstande eines interessanten Versuchs gemacht hat. Er liess eine grosse Menge Wasser durch eine frischgeschnittene Hollundergerte fliessen; das Holz verlor dadurch alle seine stickstoffhaltige Substanz, welche durch das Wasser fortgespült worden war.

Der Verfasser erklärt sich hierdurch die Rolle, welche die Substanzen spielen, die man bisher zur Conservation des Holzes angewandt hat. Es sind diess Stoffe, welche die stickstoffhaltige Materie coaguliren und in Wasser unlöslich machen.

Dieses allgemeine Resultat wird uns in den Stand setzen, entweder die Verfahrungsarten zu verbessern, oder neue aufzufinden.

XXXV.

Ueber die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern.

Von

O. L. Erdmann und R. F. Marchand.

Unter den bis jetzt beschriebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Körper ist keine so leicht und bequem ausführbar als die von Liebig *) angegebene, bei welcher der Stickstoff in einer Glocke aufgefangen wird, die vor dem Beginne des Versuches ein bestimmtes Volumen Luft enthielt, aus dessen Vergrösserung durch das hinzutretende Stickgas der Gehalt der analysirten Substanz an Stickstoff gefunden wird. Diese so einfache Methode hat aber

*) Handwörterbuch der Chemie. 3. Lief. 385.

leider einen constanten Fehler, und giebt die Menge des Stickstoffes immer um etwas zu klein an.

Liebig sucht diesen Fehler daraus zu erklären, dass der Sauerstoff der Luft in der Verbrennungsröhre bei dem Anfange der Verbrennung Antheil an derselben nehme, indem er als Wasser sich verdichte oder als Kohlensäure von dem Kali absorbirt werde, findet es aber auch denkbar, dass ein Theil des Stickstoffs bei der ersten Einwirkung des Feuers als Ammoniak entwickelt werde und als solches der Verbrennung entgehe. Gegen erstere Annahme spricht aber die von Liebig mitgetheilte Erfahrung, dass, wenn Zucker in dem Apparate verbrannt wird, das Volumen der Luft sich nicht verändert, und in Bezug auf die zweite Vermuthung äussert Liebig selbst, dass der Fehler allen andern Methoden ebenfalls angehören müsste, was gleichwohl nicht der Fall zu sein scheint. Der Erfinder des Apparates hat sich bemüht, die Grenzen des constanten Fehlers der Methode genau auszumitteln, und giebt in Folge darüber angestellter Versuche an, dass man zu dem erhaltenen Stickstoffgehalte immer ein Procent Stickstoff hinzuzurechnen habe, um den wirklichen Stickstoffgehalt der Substanz zu erhalten. In der That fand er in 5 Analysen von Amygdalin statt 3,06 p.C. genau 2 p.C., in 3 Analysen von Harnsäure statt 33,3 p.C. nur 32,4 und in einer Analyse von Hippursäure statt 7,8 nur 6,8 p.C. Stickstoff.

Es ist klar, dass, wenn der Fehler wirklich immer genau 1 p.C. betrüge, man die Methode, auch ohne die wahre Ursache des Fehlers zu kennen, sehr gut anwenden könnte. Indessen fand der eine von uns bei der Analyse des Ammoniaksalzes der von Hess beschriebenen Zuckersäure, nach der Liebig'schen Methode, in einem Versuche, unter Hinzurechnung von 1 p.C. 3,93 p.C. Stickstoff = 4,7 Ammoniak; in einem andern eben so sorgfältig angestellten, unter Hinzurechnung von 1 p.C. 5,86 Stickstoff = 7,101 Ammoniak, während eine Stickstoffbestimmung nach Dumas's Methode 8,24 p.C. Ammoniak gab, sehr nahe übereinstimmend mit der Berechnung, nach welcher das Salz 8,1 p.C. Ammoniak enthalten musste.

Bei diesen Versuchen waren sehr starke böhmische Röhren angewandt worden, die nach dem Glühen nicht die geringste Formänderung bemerken liessen; vor die Mischung war eine sehr lange Schicht von fein zertheiltem, durch Wasserstoff

reducirtem Kupfer gebracht worden, das schon bei frühern Versuchen gedient hatte, also gewiss kein in den Poren verdichtetes Wasserstoffgas enthalten konnte, die Luft in der Glocke war farb- und geruchlos, die Quecksilberfläche spiegelnd. Die erhaltenen viel zu geringen Stickstoffmengen konnten also weder einer Formänderung der Röhren noch der Bildung von Stickstoffoxyd zugeschrieben werden, und somit bewiesen diese Versuche, dass der Fehler nicht immer auf 1 p.C. sich beschränke.

Wir haben deshalb durch einige gemeinschaftlich angestellte Versuche zunächst die Quelle des Fehlers der Methode aufzufinden gesucht.

Um zu prüfen, ob die Röhren vielleicht beim Glühen, auch ohne dass ein innerer Druck auf ihre Wände wirkt, eine Erweiterung erlitten, was aus einigen Gründen nicht unmöglich erschien, setzten wir eine starke leere Röhre, ganz wie zu einer Analyse vorgerichtet, mit der Kaliröhre und dem Apparate zur Aufsammlung des Stickstoffs in Verbindung und brachten sie auf die gewöhnliche Weise zum Glühen. Nach dem Erkalten zeigte sich das Volumen der Luft ganz unverändert, zum Beweise, dass die Röhre keine Formänderung durch das Glühen erlitten hatte.

Dieselbe Röhre wurde zu den nachfolgenden Versuchen verwendet.

Wir füllten sie bis zu $\frac{2}{3}$ ihrer Länge mit Kupferoxyd, legten vor dasselbe $\frac{1}{3}$ der Länge metallisches durch Wasserstoff reducirtes Kupfer, verbanden sie mit dem Apparate und brachten sie dann ganz in der Art zum Glühen, wie bei einer Analyse, indem zuerst der das Kupfer, und dann der das Oxyd enthaltende Theil mit den Kohlen umgeben wurde. Die Glocke, welche während der ganzen Dauer des Versuches in solcher Lage erhalten wurde, dass kein Druck stattfinden konnte, hatte vor dem Versuche 61,5 Cb.C. Luft enthalten. Nach dem Erkalten des Apparates enthielt sie nur 59 Cb.C. bei gleichgebliebenem Barometer- und Thermometerstande.

Die beobachtete Volumenverminderung konnte kaum von etwas anderem herrühren als von einer Oxydation des Kupfers durch den Sauerstoff der in den Poren des Kupferoxydes und dem leeren Theile der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft. Um hierüber vollständige Gewissheit zu erhalten, wurde der vordere

Theil der Röhre allein mit dem schon im vorigen Versuche angewandten metallischen Kupfer gefüllt, der hintere Theil leer gelassen und dann die Röhre zum Glühen gebracht. Vor dem Versuche hatte die Glocke 67,5 Cb.C. Luft enthalten, nach dem Erkalten enthielt sie nur noch 62 Cb.C., wodurch es gewiss wurde, dass die Oxydation des Kupfers die einzige Quelle des Fehlers sei.

Diesen Erfahrungen stand nur die Angabe Liebig's entgegen, nach welcher Zucker, in dem Apparate verbrannt, das Volumen der Luft in der Glocke nicht verändert hatte. Indessen wäre es möglich, dass man bei diesem Versuche unterlassen hätte, metallisches Kupfer vor die Mischung zu legen, da die Verbrennung des Zuckers diess nicht nöthwendig machte.

Wir stellten deshalb den Versuch mit Zucker genau so an wie mit einer stickstoffhaltigen Substanz, legten vor die Mischung eine 5 Zoll lange Schicht von metallischem Kupfer, hinter die Mischung eine Schicht Kalkhydrat und leiteten die Verbrennung wie gewöhnlich. Vor dem Versuche hatte die Glocke 51,8 Cb.C. bei 15° C. enthalten, nach dem Erkalten enthielt sie nur 51,0 bei 15½°. Der Barometerstand war unverändert geblieben. Es hatte also auch hier, wie zu erwarten war, eine merkliche Volumenverminderung stattgefunden.

Wenn diese Versuche es ausser Zweifel setzen, dass der Fehler der Methode durch die Oxydation des metallischen Kupfers auf Kosten der in der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft bedingt ist, so müssen sie uns auch leider die Ueberzeugung geben, dass der Fehler zwar bei immer gleicher Einrichtung des Apparates, gleicher Capacität und Länge der Röhre, gleicher Länge und gleicher Zertheilung der Kupferschicht u. s. w. innerhalb gewisser enger Grenzen bleiben, keineswegs aber für alle Fälle mit Sicherheit auf 1 p.C. bestimmt werden könne.

Der Wunsch, die sonst so sehr sich empfehlende Methode nicht verlassen zu müssen, bestimmte uns, auf mehreren Wegen Mittel zur Beseitigung des Fehlers aufzusuchen.

Wir versuchten unter andern einige Substanzen ohne Anwendung von metallischem Kupfer mit blossem Kupferoxyde zu verbrennen, aber auch bei der vorsichtigsten Verbrennung von Harnsäure und Hippursäure gelang es uns nicht, die Bildung

von Stickstoffoxyd, die sich durch gelbe Dämpfe in der Glocke zu erkennen gab, zu vermeiden.

Letztern Umstand erwähnen wir vorzüglich deshalb, weil man bis jetzt, wie es scheint, bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes stickstoffhaltiger Körper keine Rücksicht auf denselben genommen hat, obwohl er dabei leicht einen Fehler herbeiführen kann. Es ist nämlich kein Zweifel, dass, wenn man stickstoffhaltige Körper ohne Anwendung von metallischem Kupfer in dem gewöhnlichen Apparate zur Bestimmung des Kohlenstoffes verbrennt, sich in den meisten Fällen etwas Stickstoffoxyd bilden wird, welches sich theils auf Kosten der in dem Apparate enthaltenen, theils der nach beendigter Verbrennung durch die Röhre gezogenen Luft zu salpetriger Säure oxydiren und als solche von dem Kali absorbirt werden wird, wodurch die Bestimmung des Kohlenstoffes fehlerhaft werden muss. Wirklich findet man in den Analysen stickstoffhaltiger Körper selbst von den ausgezeichnetsten Analytikern häufiger als bei stickstofffreien kleine Kohlenstoffüberschüsse, die wahrscheinlich in dieser Quelle ihren Grund haben. Wir führen nur einige Beispiele dieser Art auf:

	Kohlenstoffgehalt.	
	Gefunden:	Berechnet:
Oxamethan, Dumas	41,50	41,40
Benzamid, Liebig u. Wöhler	69,81	69,73
Berberin, Buchner	61,23	61,16
Chinin, Liebig	75,76	74,39
Cyanilsäure, Liebig	28,47	28,18
Indigblau, Dumas	72,80	72,34
Indigsäure, —	48,23	48,09
Melonwasserstoff, Gmelin	15,05	14,97
Salpetersaures Methylen, Dumas und Peligot	17,7	15,8
Morphin, Liebig	72,34	72,20
Narceïn, Pelletier	54,73	54,08
Salpeteräther, Dumas und Boullay	32,69	32,35.

Diese Beispiele würden sich leicht vermehren lassen.

Allerdings sind die Ueberschüsse meist nur klein; wenn man aber bedenkt, dass die Menge des Kohlenstoffes bei stickstofffreien Substanzen in der Regel etwas zu klein ausfällt, was auch sehr leicht zu erklären ist, so kann man sich der Befürchtung nicht enthalten, dass die Absorption von salpetriger

äure durch das Kali bei der Bestimmung des Kohlenstoffes stickoffhaltiger Körper sich nicht blos darauf beschränken möge, e gewöhnlichen kleinen Kohlenstoffverluste zu compensiren, ondern recht wohl im Stande sei, grössere Fehler herbeizufühen. Wir halten es deshalb für unerlässlich, auch bei der Kohnstoffbestimmung der stickstoffhaltigen Körper, besonders derer, elche reicher an Stickstoff sind, eben so wie bei der Stickoffbestimmung, metallisches Kupfer in die Verbrennungsröhre u bringen.

Da es nicht möglich war, das Kupfer bei der Bestimmung es Stickstoffes zu entbehren, so versuchten wir endlich, den pparat vor der Verbrennung mit einer sauerstofffreien Luft zu illen, es gelang uns aber nicht, hierzu ein einfaches praktisches erfahren aufzufinden. Wir pumpten unter andern die mit dem alirohre verbundene Verbrennungsröhre mittelst der Handluftumpe aus und liessen dann Luft in dieselbe einströmen, die ber Eisenfeile geleitet worden war, welche in einer Röhre wischen dem Apparate und einer Chlorcalciumröhre glühend rhalten wurde. Die auf diese Weise behandelte Verbrennungsöhre enthielt blos Kupferoxyd und metallisches Kupfer. Vor dem ersuche befanden sich in der Glocke 52 Cb.C. Luft, nach dem lühen 48,5 Cb.C. Der Zweck war also nicht erreicht worden. Eben o wenig ist es früher Richardson *), welcher den Fehler der lethode darin suchte, dass der Sauerstoff der Luft Antheil an der erbrennung nehme, gelungen, durch Mengung des Inhaltes der öhre mit kohlensaurem Kupferoxyd, um durch letzteres vor dem nfange der Verbrennung Kohlensäure zu entwickeln, die atosphärische Luft aus dem Apparate zu vertreiben.

Dass indessen durch Anfüllung des Apparates mit reinem tickstoff der Fehler ganz vermieden werden kann, hat uns folender Versuch gelehrt.

Die an beiden Enden offene Verbrennungsröhre wurde an hrem hinteren Ende mit einem Hahne versehen, nahe an demelben dünn ausgezogen, mit metallischem Kupfer und Kupferxyd gefüllt und sodann der Hahn mit einem Gasometer verunden, welches reines aus Chlor und Salmiak bereitetes Stickas enthielt. Vorn wurde die Luftpumpe angebracht, die Röhre

*) Annalen d. Pharm. XXIII. Heft 1. d. Journ. Bd. II. 169.

10mal hintereinander abwechselnd ausgepumpt, aus dem Gasbehälter mit Stickgas gefüllt und endlich vor dem Hahne abgeschmolzen. Als darauf die Röhre mit dem Apparate zur Aufsammlung des Stickstoffes verbunden und zum Glühen gebracht wurde, blieb das Volumen der Luft in der Glocke ganz unverändert. Dieser Versuch beweist zwar vollständig die Möglichkeit, auf diese Weise den Zweck zu erreichen, leider aber würde die Methode zu umständlich sein, als dass wir ihre Anwendung mit voller Ueberzeugung empfehlen könnten. Der Apparat von Mulder, welcher ebenfalls, nach einer Andeutung in Pogg. Ann. Bd. 40. 254, vor der Verbrennung mit Stickstoff gefüllt wird, ist uns noch nicht bekannt. *)

Unter den übrigen Apparaten zur Stickstoffbestimmung entspricht der von Dumas beschriebene unstreitig dem Zwecke am besten, nur ist er wegen der nothwendigen Länge der Leitungsröhre für das Stickgas und der dadurch bewirkten Entfernung der Glocke vom Auge des Experimentirenden etwas schwierig zu handhaben. Er kann überdiess, da es unmöglich ist, die Verbrennungsröhre vor der Verbrennung vollkommen von Luft zu entleeren, keine absolute Genauigkeit gewähren, sondern muss nothwendig den Stickstoffgehalt etwas zu gross angeben. Indessen wird dieser Fehler durch das nach beendigter Verbrennung in der Röhre zurückbleibende Stickgas, das nie vollkommen durch die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben werden kann, wenigstens theilweise compensirt.

Ein Vorschlag von Berzelius, nach welchem man, um die Luftpumpe bei dieser Methode entbehren zu können, vor der Verbrennung blos durch Entwickelung von Kohlensäure die atmosphärische Luft aus dem Rohre vertreiben soll, veranlasste uns, den Versuch anzustellen, ob sich nicht auf solche Weise die lange Gasleitungsröhre entbehren liesse. Der Apparat würde dadurch eine ausserordentliche Einfachheit und Leichtigkeit der Behandlung erlangt haben.

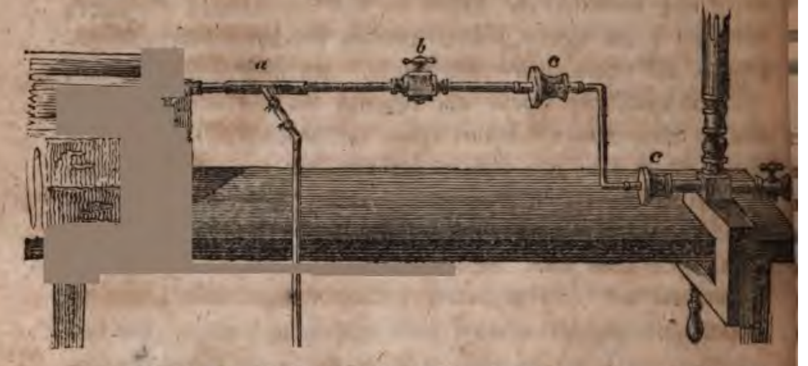
Wir zogen eine lange Verbrennungsröhre nahe an dem einen Ende dünn aus, um sie an dieser Stelle leicht abschmel-

*) Die Beschreibung desselben befindet sich in *Natuur- en Scheidkundig Archief*. Bd. 4. 79.

zen zu können, legten in den langen Theil 6 Zoll lang kohlensaures Kupferoxyd, füllten dann die ganze Länge mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer an und verschlossen die Röhre vorn mit einem Korke, durch welchen ein kurzes Gasleitungsrohr in die Quecksilberwanne führte. Mit dem hinteren offenen Ende des Rohres wurde ein Apparat in Verbindung gesetzt, aus welchem sich ein Strom reiner Kohlensäure entwickelte, um durch dieses Gas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate zu vertreiben. Allein diess gelang nicht, denn selbst nachdem der Kohlensäurestrom 8 Stunden lang ununterbrochen durch die Röhre gegangen war, liess eine über Kalilauge aufgefangene Portion des aus dem Apparate tretenden Gases noch merkliche Mengen von atmosphärischer Luft unabsorbirt zurück. Die Bemerkung von Liebig, nach welcher die in den Poren des Gemenges enthaltene Luft durch darüber strömende Kohlensäure ohne Anwendung der Luftpumpe nicht entfernt werden kann, wird hierdurch vollkommen bestätigt. Wenigstens würde zur Austreibung der Luft auf diese Weise zu viele Zeit erforderlich sein, als dass man nicht die Anwendung der Luftpumpe auf die gewöhnliche Weise vorziehen sollte.

Wir bedienen uns nunmehr des Dumas'schen Apparates mit der Modification, dass wir eine dreischenklige Röhre aus Messing, mit einem Hahne versehen, anwenden und die Sförmige gleichfalls aus Messing verfertigte Röhre mittelst conischer eingeschliffener Enden und übergreifender Schrauben, in denen Lederscheiben angebracht sind, einerseits mit der dreischenkligen Röhre und andrerseits mit der Luftpumpe verbinden. Auf diese Weise wird sicher und leicht ein vollkommenes Schliessen des Apparates bewirkt, was bei Anwendung von drei Kautschukröhren oft schwierig zu erreichen ist. Die Einrichtung gestattet ferner, mit Leichtigkeit die Verbrennungsröhre nach Bedürfniss in jedem Augenblicke höher oder tiefer zu legen, indem die übergreifenden Schrauben das Sförmige Rohr in jeder Stellung des abwärts gehenden Theiles gleich fest halten. Sollte endlich eine der Verbindungen nicht schliessen, so lässt sich durch Schliessen der Hähne an der Pumpe und im dreischenkligen Rohre sehr bald erkennen, wo der Fehler liegt, was bei Anwendung der Kautschukröhren, die hier auf eine einzige

reducirt sind, sehr schwierig ist. Die Figur zeigt den Apparat zusammengestellt.



a ist das dreischenklige Messingrohr, das durch eine Kautschukverbindung mit dem Gasleitungsrohre verbunden und bei *b* mit einem Hahne versehen ist; *cc* sind die übergreifenden Schrauben, deren Einrichtung sich aus der nachstehenden Zeichnung *d* ergiebt,



welche eine derselben durchschnitten darstellt.

XXXVI.

Ueber die Destillationsproducte des Fichtenharzes.

Von

Pelletier und Walter.

(Comptes rend. T. VI. p. 460.)

H. Dumas stattet der Academie im Namen der Commission über die Arbeit der HH. Pelletier und Walter folgenden Bericht ab:

Die HH. Pelletier und Walter haben die Producte untersucht, welche in dem von H. Mathieu erfundenen und

angewandten Apparate zur Gasfabrication aus Harz erhalten werden. Dieses wird geschmolzen in eine glühende Röhre gebracht, wo es sich zersetzt. Es liefert dann Gas, welches sich zur Erleuchtung eignet, ein öliges Product, den Gegenstand vorliegender Untersuchung, und endlich einen kohligen Rückstand.

Aus dem rohen Oele haben P. und W. fünf sehr verschiedene Kohlenwasserstoffe ausgeschieden und sie mit der Sorge untersucht, sie zu erklären und ihnen ihre Stellung in der so zahlreichen Gruppe dieser Verbindungen anzuweisen. Für den Bau derselben war ihre Mühe nur gering, denn er ist nichts anderes als Naphthalin, die übrigen waren vier neue Körper, welche nur mit Schwierigkeit von einander geschieden werden konnten.

Naphthalin.

Das hier ausgeschiedene Naphthalin war so schön krystallisirt und dem Anscheine nach so rein, dass der Berichterstatter die Gelegenheit nicht konnte vorübergehen lassen, einige Versuche anzustellen, welche übrigens den Beobachtungen der HH. P. und W. nur nützlich sein konnten.

In der That wollte derselbe vor einigen Jahren den Dampf des Naphthalins bestimmen und verschaffte sich eine sehr schöne Probe dieses merkwürdigen Körpers. Um sich von der Reinheit desselben zu überzeugen, machte er eine Elementaranalyse, welche folgende Resultate gab:

0,400 Naphthalin gaben 1,37 Kohlensäure und 0,222 Wasser. Diess entspricht:

C	94,76
H	6,16
	100,92.

Diese Zahlen, obwohl sie sich denen, welche die allgemein angenommene Formel $C_{20}\ H_{16}$ ausdrückt, sehr nähern, geben einen ungewohnten Kohlenstoffüberschuss. Diese Thatsache wurde einem Chemiker mitgetheilt, der sich lange Zeit mit dem Naphthalin, von dem theoretischen Gesichtspuncte aus, beschäftigt hat, H. Laurent; es ist zu bedauern, dass er seine Aufmerksamkeit nicht auf diesen Punct gerichtet hat.

H. Liebig hat sich kürzlich überzeugt, dass das Naph-

thalin bei der Analyse folgende Resultate giebt, wo man den Ueberschuss an Kohle wieder findet. *)

C	94,3	94,2	94,6
H	6,2	6,1	6,1
	100,5	100,3	100,7.

Die Analyse des Naphthalins steht also in entschiedenem Widerspruch mit der für diese Substanz angenommenen Formel. Diese Thatsache schien dem Berichterstatter der ernstlichsten Aufmerksamkeit werth, und er hielt es für nothwendig, einige Versuche über das Naphthalin aus dem Harze anzustellen, um es mit dem aus dem Steinkohlentheer zu vergleichen.

1)	0,387	aus Alkohol krystall. Sbst.	1,318 Kohls.	0,22 Wss.
2)	0,458		1,560	0,261
3)	0,359		1,223	0,203
4)	0,442	und umgeschmolzen	1,516	0,248
5)	0,305		1,047	0,169.

Daraus ergeben sich folgende procentische Werthe:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	94,2	94,2	94,27	94,9	94,9
H	6,3	6,3	6,26	6,2	6,1
	100,5	100,5	100,53	101,1	101,0.

Diese Analysen stimmen zu gut mit der vorhergehenden überein, als dass der geringste Zweifel über den Irrthum der Hrn. Faraday und Laurent in der Analyse des Naphthalins herrschen könnte, wenn man nicht einen Ueberschuss in den Summen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bemerkte. Der Berichterstatter hat, um sich von der Beständigkeit dieses Ueberschusses zu überzeugen, einige neue Analysen des Naphthalins aus dem Steinkohlentheer gemacht.

1)	0,433 gaben	1,480 Kohlens.	0,255 Wass.
2)	0,300	1,021	0,172
3)	0,458	1,565	0,259.

Daraus folgt:

	1.	2.	3.
C	94,55	94,2	94,55
H	6,50	6,3	6,20
	101,05	100,5	100,75.

Bei einigen dieser Analysen wurde alle Aufmerksamkeit auf die Bestimmung des Kohlenstoffes gerichtet; die Fehler,

*) Ann. der Pharm. Bd. XXV. Heft 1.

welche sich bei der Bestimmung des Wasserstoffes eingeschlichen haben, vermeidet man im Allgemeinen. Jedoch, da der Wasserstoff niemals unter 6,2 gefunden worden ist, so kann es zweifelhaft erscheinen, ob die Formel für das Naphthalin auch die sein dürfte, welche H. Liebig dafür angiebt und welche giebt:

C_{20}	1528,7	94,23
H_{15}	93,6	5,77
	1622,3	100,00.

Es ist im Gegentheil leicht einzusehen, dass ein geringer Fehler in dem Atomgewicht der Kohle hinreichen würde, die Disharmonie zwischen der Rechnung und directen Analyse zu erklären. Ein Beispiel wird diess sogleich deutlich machen:

0,387 Naphthalin gaben 1,318 Kohlensäure und 0,22 Wasser, was nach dem für die Kohle angenommenen Atomgewicht 94,2 $\frac{0}{0}$ Kohle geben würde.

Wenn man aber annähme, das Atomgewicht müsste von 38,26 auf 38,0 reducirt werden *), so würde man für die Analyse finden:

C	93,8
H	6,2
	100,0

und wenn man die Formel C_{20} H_{16} nach dem neuen Atomgewicht berechnet, so würde man haben:

C_{20}	1520,0	93,8
H_{16}	100,0	6,2
	1620,0	100,0.

Bei dieser Hypothese bliebe die alte Formel für das Naphthalin wahr, das Atomgewicht des Kohlenstoffes, welches aus der Dichtigkeit der Kohlensäure und der des Sauerstoffs hergeleitet ist, wäre jedoch ungenau.

Die Chemiker werden sich erinnern, dass das Atomgewicht der Kohle, vor einigen Jahren durch H. Berzelius bestimmt, durch 75,33 dargestellt war; nach den durch die Analyse organischer Körper erhaltenen Resultaten wurde der berühmte schwedische Chemiker bewogen, es zu verändern und auf 76,52 zu erheben. Später ist es wieder zurückgeführt worden auf 76,43, eine Zahl, welche von den meisten Chemikern angenommen ist.

*) Von 76,52 auf 76,0.

Es ist unmöglich, nach der Analyse des Naphthalins, dass dieses Atomgewicht richtig sei; am wenigsten, dass ein Irrthum in dem des Wasserstoffs stattfinden sollte, welcher alle Wahrscheinlichkeit, und zwar um vieles, überschreiten würde, da er mehr als $\frac{1}{6}$ desselben betragen müsste.

Ueberdiess beweist Alles, dass kein Fehler im Wasserstoffatomgewicht stattfindet. Es muss daher das des Kohlenstoffs ungenau sein, denn 100 Theile Naphthalin gaben stets 6,2 Wasserstoff und 94,9 oder 94,2 Kohlenstoff, diess beträgt einen Ueberschuss von $\frac{4}{1000}$ selbst von $\frac{11}{1000}$. Man schliesst daraus die Nothwendigkeit, das Atomgewicht des Kohlenstoffs auf 76,0, selbst auf 75,9 zu reduciren. Dieses letzte Atomgewicht scheint das wahrscheinlichste zu sein.

Retisterin. Metanaphthalin.

Eine der von den beiden Chemikern entdeckten Substanzen besteht in einem Körper, welcher genau dieselbe Zusammensetzung wie das Naphthalin hat. Aber da sie die Analyse des Naphthalins selbst nicht wiederholt haben, so folgt, dass die neue Substanz mit der Formel des Naphthalins übereinstimmt, nicht aber mit dessen Analyse, wie sie oben angegeben ist.

Daher ist das Metanaphthalin der HH. Pelletier und Walter sicher nicht isomerisch mit dem Naphthalin. Wenn diess der Fall wäre, so würden sie mehr Kohlenstoff gefunden haben, was sie nicht angeben, oder ihre Analysen wären ungenau. In beiden Fällen war eine Wiederholung der Analysen des Metanaphthalins nothwendig. Der Berichterstatter hat sie mit Sorgfalt angestellt. Diess sind die Resultate, welche sie geliefert haben:

1) 0,411	Substanz	gaben	1,383	Kohlensäure	0,263	Wasser
2) 0,361	-	-	1,223	-	0,226	-
3) 0,374	-	-	1,262	-	0,236	-
4) 0,369	-	-	1,248	-	0,237	-

Dauraus folgen:

	1.	2.	3.	4.
C	93,1	93,7	93,3	93,6
H	7,1	6,9	7,0	7,1
	100,2	100,6	100,3	100,7.

Wir sehen hier den Ueberschuss des Kohlenstoffs wieder erscheinen wie bei dem Naphthalin. Aber indem wir diess bei

Seite setzen, so bemerken wir, dass die Analysen unter gleichen Umständen angestellt sind; es erhellt daraus, dass die beiden Körper nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen.

Handelt es sich darum, die vorstehende Analyse durch eine Formel auszudrücken, so findet man, wenn man den ganzen Fehler auf den Wasserstoff wirft und den Kohlenstoff als genau bestimmt ansieht, wie es bisher geschehen ist:

C_{32}	2448,64	93,7
H_{26}	162,50	6,3
	2611,14	100,0.

Aber da es unmöglich ist, solche Fehler bei dem Wasserstoff anzunehmen, so ist es wahrscheinlich, dass das Retisterin durch C_{32} H_{28} dargestellt wird, oder durch eine Formel, welche in einfacher Beziehung mit derselben steht, welche durch die Annahme des Atomgewichts für die Kohle = 76,0 sich ergeben würde. Hiervon ausgehend würde man in der That haben:

		Rechn.	Versuch 2 mit veränderter Rechnung.
C_{32}	2432,0	93,28	93,2
H_{28}	175,0	6,72	6,9
	2607,0	100,00	100,1.

Eine dritte Substanz, welche der Berichterstatter vor einigen Jahren in Verbindung mit Herrn Laurent kennen lehrte, ist das Paranaphthalin. Seine Analyse stimmt vollkommen mit der Formel des Naphthalins. Der Berichterstatter hat sie einer neuen Untersuchung unterworfen:

0,300 Paranaphthalin gaben 0,164 Wasser und 1,017 Kohlensäure.

C	93,80
H	6,06
	99,86 *).

Diess stimmt genau mit der alten Analyse dieses Körpers, aber nicht mit der neuen des Naphthalins. Es würde indess schwierig sein, dem Paranaphthalin eine andere Formel als die angegebene zu ertheilen. Eine geringe Verunreinigung, oder

*) Giebt nach der alten Berechnung

C	93,733
H	6,007
	99,740.

vielmehr die Schwierigkeit der Verbrennung, kann diese Verschiedenheit hinreichend erklären.

Das Naphthalin und Paranaphthalin können also isomerisch sein, das Metanaphthalin unterscheidet sich aber sehr bestimmt von diesen beiden Körpern. Um diess zu beweisen, genügt folgende Vergleichung:

1000	Th.	Naphthalin	geben	3405	Kohlens.	568	Wasser
1000	–	Paranaphthalin	–	3390	–	546	–
1000	–	Metanaphthalin	–	3387	–	626	–

Man wird nun begreifen, dass man dazu geführt worden ist, den Namen des Metanaphthalins zu ändern und ihm den des Retisterins zu geben.

Dasselbe ist übrigens eine sehr schöne Substanz, und es ist sehr zu wünschen, dass man sie einer gründlichen Untersuchung unterwerfe, um seine Reactionen mit denen des Naphthalins zu vergleichen; die Verfasser konnten diess nicht bei ihrer ersten Arbeit. Unabhängig vom Retisterin haben die HH. P. und W. drei flüssige Kohlenwasserstoffe entdeckt, von denen sie die Zusammensetzung und Dichtigkeit des Dampfes angegeben haben. Ich wiederholte ihre Analysen; sie sind sehr genau:

Retinaphin.

Dieses Product war, wie es uns die Verfasser übergeben haben, schon rein. Zur grössern Sicherheit hat es der Berichterstatter einer Rectification über wasserfreier Phosphorsäure unterworfen, nachdem er es mit Kalium gekocht hatte:

0,403 Substanz gaben 1,334 Kohlens. und 0,320 Wasser.

Nach dem alten Atomgewicht berechnet:

C	91,5	C_{14}	1071,28	91,5
H	8,8	H_{16}	100,00	8,5
	100,0 *)		1171,28	100,0

Nach dem neuen Atomgewicht:

C	91,2	C_{14}	1064	91,4
H	8,8	H_{16}	100	8,6
	100,0		1164	100,0.

In beiden Fällen bleibt die Formel des Retinaphin $C_{14}H_{16}$, wie die HH. P. und W. gefunden hatten, sowohl der Analyse als der Dichtigkeit des Dampfes nach, welche 3,23 ist.

*) C 91,26
H 8,82
100,08.

Das Retinaphin ist eine farblose Flüssigkeit, kocht bei 108°, wird weder durch Kalium noch Kali, selbst in der Hitze nicht verändert. Kalte Schwefelsäure wirkt durchaus nicht, heisse kaum auf dasselbe ein.

Retinylin.

Mit dem vorigen zusammen findet sich dieser ganz verschiedene Kohlenwasserstoff. Er ist farblos, kocht bei 150° und sein Dampf wiegt 4,242.

P. und W. haben seine Zusammensetzung C_{18} H_{24} = 4 Vol. des Dampfes gefunden.

Ich habe diese Zusammensetzung durch eine Analyse bestätigt.

0,427 der Substanz gaben 1,398 Kohlens. und 0,378 Wasser.

Nach dem alten Atomgewicht würde diess geben:

C	90,6	C_{18}	1377,36	90,16
H	9,8	H_{24}	150,00	9,84
	100,4 *)		1527,36	100,00.

Nach dem neuen Atomgewicht:

C	90,17	C_{18}	1368	90,11
H	9,83	H_{24}	150	9,89
	100,00		1518	100,00.

Indem diese beiden Analysen angeführt werden, erwartet man keineswegs zu beweisen, dass sie die Nothwendigkeit einer Aenderung des Atomgewichts für den Kohlenstoff unterstützen sollen, es sollte nur gezeigt werden, dass sie mit denen der HH. P. und W. übereinstimmen. Uebrigens sind die beiden Flüssigkeiten, um die es sich handelt, zu schwer zu reinigen, als dass sie bei einer so delicaten Frage in Betracht kommen könnten.

Retinolin.

Diess ist ein Oel, welches ungefähr bei 238° C. kocht, sich sanft anfühlt, ohne Geruch und Geschmack ist. Es ist isomerisch mit dem Benzin nach den HH. P. und W., welche, sich stützend auf das Gewicht des Dampfes = 7,11, ihm die Formel C_{32} H_{32} zuschreiben, was ein Volumen des Dampfes ausmachen würde. Meine Analyse stimmt für den Kohlenstoff mit ihnen überein:

*)

C	90,52
H	9,83
	100,35.

1) 0,3017 gaben 0,224 Wasser 1,108 Kohlensäure
2) 0,378 - 0,282 - 1,263 -

Nach dem alten Atomgewicht:

C	92,38	C_{32}	2448,64	92,45
H	8,24	H_{32}	200,00	7,55
	100,62		2668,64	100,00.

Nach dem Atomgewicht C = 76 würde man haben:

C	92,0	C_{32}	2432,0	92,4
H	8,2	H_{32}	200,0	7,6
	100,2		263,2	100,0.

Die Genauigkeit dieser Formel gestattet einige Zweifel, wenn man sieht, dass der Wasserstoff stets in grösserer Menge auftritt in dem Versuch als in der Rechnung. Man könnte lieber annehmen:

C_{32}	2432,0	91,96
H_{34}	212,5	8,04
	2644,5	100,00.

Es schien nothwendig, das Benzin selbst einer vergleichenden Analyse zu unterwerfen. Es wurde dasselbe durch Destillation der Benzoësäure mit gelöschtem Kalk bereitet, mit Sorgfalt im Wasserbade zweimal über Chlorcalcium rectificir und der Analyse unterworfen:

0,438 Benzin gaben 0,310 Wasser, 1,474 Kohlensäure.

Diess ist:

C	92,95
H	7,85
	100,80.

Das Benzin enthält also weniger Wasserstoff als das Retinol.

Uebrigens findet man in dieser Analyse einen Ueberschus von Kohlenstoff wie bei den übrigen Analysen, welcher verschwindet, wenn man das Atomgewicht auf 75,9 zurückführt man hat alsdann:

	Versuch.	Rechnung.
C	92,5	92,4
H	7,8	7,6
	100,3	100,0,

was genau übereinstimmt.

*) 93,06
7,86
100,92.

Nachschrift,

die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs bei organischen Analysen und das Atomgewicht des Kohlenstoffs betreffend.

Einen Ueberschuss an Kohlenstoff bei der organischen Analyse zu finden, ist auf den ersten Augenblick unerwartet, obgleich man in der That nicht leugnen kann, dass derselbe nicht selten ist. Betrachten wir zuerst das Naphthalin, einen Körper, der so oft der Gegenstand der genauesten Untersuchung gewesen ist, so dass man meinen sollte, seine procentische Zusammensetzung müsse mit der höchsten Genauigkeit gekannt sein. Faraday fand:

C	93,869 *)
H	6,131
	100,000.

Laurent **) fand, indem er nur den Kohlenstoff, und zwar gasförmig, bestimmte:

	1.	2.	3.
C	92,42	93,79	93,79.

Oppermann fand ***):

	1.	2.	3.
C	93,51	94,39	94,69
H	6,79	6,34	6,07
	100,30	100,73	100,76.

Mitscherlich fand:

	1.	2.	3.
C	94,34		94,440
H	6,26	6,25	6,225
	100,50	—	100,665.

Ich selbst fand nach der im vorigen Bande dieses Journals angeführten Analyse (p. 511):

	1.	2.
C	94,20	93,98
H	6,35	6,18
	100,55	100,16.

Ich muss bemerken, dass a. a. O. nur der Wasserstoff nach dem Versuch berechnet angeführt worden ist, da es dort na-

*) Ich habe die Zahlen, welche F. durch den Versuch erhielt, nirgends auffinden können.

**) *Ann. de Chim. et Phys.* XLIX. p. 214 ff.

***) Poggend. Ann. XXIII. 302.

mentlich auf die Bestimmung des Wasserstoffs ankam; der Kohlenstoff wurde durch Subtraction nach dem Wasserstoff berechnet. Der hier angeführte ist der, wie er sich aus der Analyse selbst ergiebt.

Legt man dem Naphthalin die Formel

$$C_{20} \quad H_{16}$$

mit unveränderten Atomgewichten unter, so findet man:

C	93,88
H	6,12
	100,00.

Darnach sind freilich sämmtliche gefundene Kohlenmengen, bis auf die Laurent'schen Versuche, zu gross. Zuvörderst wollen wir, ehe wir die Ursache dieser Erscheinung aufsuchen, noch mehrere Fälle der Art anführen.

Bei der Analyse des ätherschwefelsauren Kupferoxyds fand ich einmal 12,69%, ein andermal 12,73 und Hr. Prof. Magnus 12,96 statt 12,655, wie die Berechnung ergab. Ein Irrthum in der Formel kann hier nicht stattfinden, und nur solche Fälle können hier in Betracht kommen. So fand Mitscherlich für das Benzin:

C	92,62	C_{12}	92,46
H	7,76	H_{12}	7,54
	100,38		100,00.

Derselbe ausgezeichnete Analytiker, dessen Bestimmungen mit der äussersten Sorgfalt ausgeführt sind, so dass man sie als eine entscheidende Autorität betrachten darf, fand in dem benzoëschwefelsauren Baryt 31,40% Kohlenstoff, während die Rechnung 31,34 ergab. Im Stickstoffbenzid fand er in einem Versuche 79,5% C. Die Berechnung ergab 79,16%. Jedoch kann dieser Ueberschuss nicht von Bedeutung sein, da bei stickstoffhaltigen Verbindungen dergleichen Ueberschüsse leicht vorkommen, wenn man nicht besondere Vorsichtsmassregeln trifft; ein Punct, welcher in einer vorstehenden Abhandlung, p. 210, beleuchtet worden ist.

Auch Liebig hat Analysen bekannt gemacht, in denen die gefundene Kohlenstoffmenge die berechnete übertrifft. In einer Analyse des wasserfreien Asparamids fand er 36,8678% C. Die Berechnung ergiebt 36,74%.

Es würde nicht schwer sein, diese Beispiele noch durch

Analysen ganz zuverlässiger Chemiker zu vermehren, obwohl die Fälle in der That selten sind; wenn man indessen die enorme Menge von Analysen bedenkt, welche alle eine geringere Kohlenstoffmenge als die geforderte nachweisen, so kommt man in Verlegenheit, eine den Fehler bedingende, constante, nothwendige Ursache nachzuweisen und anzuerkennen. Diese constante, nothwendige Fehlerquelle würde ein falsches Atomgewicht sein.

Wir finden uns in der That überrascht, wie sehr die in der obigen Abhandlung angeführten Analysen mit den Berechnungen des Hrn. Dumas übereinstimmen, obwohl es uns sonderbar erscheinen muss, dass dieser Gelehrte selbst wieder zwischen zwei Atomgewichten 76 und 75,9 schwankt. Aber gerade diese genaue Uebereinstimmung muss uns misstrauisch machen. Eine jede analytische Methode, sie mag noch so leicht auszuführen sein, sie mag noch so sorgfältig ausgeführt werden, muss fehlerhafte Resultate geben. Es sind diess zum Theil Fehler, welche durch die Unvollkommenheit unserer Instrumente bedingt werden. Diese Fehler ungemein zu verringern, hängt von der Geschicklichkeit des Chemikers ab; sie ganz aufzuheben, von einem Zufall. Ein Fehler in der Wasserstoffbestimmung kann leicht gemacht werden. Man wird sich weder über eine zu geringe noch über eine zu grosse Menge des erhaltenen Wassers wundern, obgleich die neueren Vorsichtsmassregeln wenigstens den ersteren Fehler fast mit Sicherheit verbannt haben. Ein Fehler in der Kohlenstoffbestimmung ist leicht erklärlich, sobald derselbe einen Verlust nachweist. Entweder ist die Substanz unvollkommen verbrannt oder Kohlensäure ist unabsorbirt entwichen u. s. f. Aber ein Ueberschuss an Kohlensäure scheint im ersten Augenblick unerklärlich.

Betrachten wir indess das allgemein befolgte analytische Verfahren, so werden wir auch bald auf eine mögliche Fehlerquelle aufmerksam werden. Wenn die Verbrennung vollendet ist, so lässt man die im Apparat befindliche Kohlensäure von dem Kali absorbiren. Dabei tritt atmosphärische Luft in den Kaliapparat, Luft aus einem Zimmer, in welchem die Verbrennung stattgefunden hat, welche also unmöglich frei von Kohlensäure sein kann. Aber damit nicht genug. Man öffnet den Apparat an der andern Seite und zieht eine bedeutende Quan-

tität Luft durch die Röhre. Wenn man sich auch durch ei Schirm und eine aufgesetzte Röhre vor dem unmittelbaren E dringen der Kohlensäure, welche durch das Kohlenfeuer ge det wird, zu schützen sucht, so ist diese Maassregel doch unvollkommen. Es ist wahr, man kann auch diese beiden F lerquellen vermeiden. Berzelius hat auf dieselben aufme sam gemacht und ihre Umgebung angegeben, doch ist dies umständlich, wird indessen bei ganz delicaten Versuchen ni vermieden werden können. Für den Augenblick glaube i das Atomgewicht des Kohlenstoffs, zufolge der Analyse dr Körper, nicht für falsch ansehen zu dürfen, ohne zu leug dass es fehlerhaft sein kann. Die Bestimmung des Atomgewi eines Körpers ist eine zu wichtige und zu schwierige Sa als dass sie durch einige beiläufig erhaltene Resultate volle werden könnte. R. F. Md.

XXXVII.

Ueber den Ozokeril aus der Kohlengrube Urpeth b Newcastle an der Tyne.

Von

Jacob F. W. Johnston.

(Lond. and Edinb. phil. Magaz. third series No. 76. Mai 18 S. 389.)

Die Aufmerksamkeit der Chemiker und Mineralogen wu seit einigen Jahren auf eine Art von fossilem Wachse ge gen, das in der Moldau *) in so grosser Menge gefu wurde, dass es zu ökonomischen Zwecken gebraucht we konnte. Es ist diess der sogenannte Ozokerit. Diese Subs besitzt eine braune Farbe von mannigfaltigen Schattirungen, die Consistenz und die durchscheinende Eigenschaft des Wa ses, einen schwachen bituminösen Geruch, zuweilen ein b teriges Gefüge und einen muscheligen Bruch und lässt sic

*) Es wird nach Dr. Meyer am Fusse der Karpathen Slanik unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in Ma zuweilen von 80 bis 100 Pfund gefunden. Nicht weit von dem F orte sind mehrere Schichten von braunem Bernstein. Es findet mit dem bunten Sandsteine, mit Steinsalz und mit Kohlenla zusammen.

nem Mörser pulvern. Beim Verbrennen giebt sie ein be-ichtliches Licht und soll zur Bereitung einer Art Lichter ge-auch werden.

Die chemischen und physischen Eigenschaften dieser Sub-anz wurden zuerst von Magnus, späterhin von Schrötter id zuletzt von Malaguti untersucht, welche alle es als ein emenge verschiedener Substanzen darstellen, die hinsichtlich rer physischen Eigenschaften von einander abweichen, je-ch dieselbe Elementarzusammensetzung besitzen.

Das Vorkommen eines fossilen Körpers, der viele Cha-ktere des Hatchetins besitzt und mit dem fossilen Wachse s der Moldau viel Aehnlichkeit hat, in einer Kohlengrube in einer Nähe, wobei kein Zweifel hinsichtlich seines Ursprunges ntstehen konnte, bot mir eine Gelegenheit dar, unsre Kennt-iss von dieser Classe zusammengesetzter mineralischer Körper u erweitern, indem es ziemlich deutlich ihren gemeinschaftli-chen organischen Ursprung, wo sie auch immer vorkommen nögen, anzuzeigen scheint.

Man fand diese Substanz in der Kohlengrube Urpeth in iner Tiefe von ungefähr 60 Klaftern von der Oberfläche in öhlungen der Kohle, und zuweilen in festem Sandsteinfel-n. Sie kam in beträchtlicher Menge vor und war so weich, ss die Arbeitsleute daraus Kugeln verfertigen konnten.

Das mir von meinem Freunde Hutton zu Newcastle ge-ndete Exemplar ist weich, fettig, bleibt an den Fingern kle-n und macht auf dem Papiere einen braunen Fettfleck, ist lb durchsichtig, besitzt bei durchfallendem Lichte eine bräun-h-gelbe Farbe, bei zurückgeworfenem aber eine gelblich-grüne d opalisirende, es hat einen etwas fettigen Geruch, der beim hmelzen der Substanz noch bemerkbarer ist. Es schmilzt bei 0° Fahr., erreicht seine grösste Flüssigkeit bei ungefähr 0° und fängt bei 250° zu kochen an. Es destillirt dem An-ıeine nach ohne Zersetzung, indem das farblose Oel, welches ergeht, beim Abkühlen zu einer farblosen klebrigen Masse rinnt. Jedoch steigt beim Destilliren der Siedepunct des ickstandes sehr beträchtlich, und er wird dunkler. In einer torte mit Wasser gekocht, verflüchtigt es sich ebenfalls in ringer Menge und schwimmt wie Wachs auf dem Wasser, s sich in der Vorlage sammelt. Ueber einer Lampe in ei-

nem Platinlöffel erhitzt, geräth es in Brand und verbrennt mi einer blassblauen Flamme, über der sich eine weisse befindet wobei sich wenig Rauch bildet und kein Rückstand bleibt.

Es erleidet dem Anscheine nach beim Kochen in concentrirter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Veränderung. Alkohol, selbst absoluter und kochender, löst es sehr spärlich auf. Die Auflösung wird durch Wasser milchig und setzt bei freiwilliger Verdampfung den aufgelösten Theil weissen Flocken ab. Aether löst in der Kälte ungefähr v Fünftel des Ganzen auf, indem er eine Auflösung giebt, d wie die Substanz selbst, bei durchfallendem Lichte braun bei zurückgeworfenem die grünlich opalisirende Beschaffenhe zeigt, welche sich bei dem Ozokerit aus der Moldau bemerken lässt. Die Auflösung setzt bei freiwilliger Abdampfung den aufgelösten Theil in braunen Flocken ab, die bei 102° Fahr. zu einer braungelben Flüssigkeit schmelzen. Nach dem Abkühlen zeigt die Masse die äusseren Charaktere der ursprünglichen Substanz, hat aber weniger Consistenz und Dichtigkeit. Ihr specifisches Gewicht ist 0,885 und sie schmilzt bei 102° Fahr. Ein andrer kleiner Theil der braunen nicht aufgelösten Substanz wird von dem kochenden Aether und Alkohol aufgenommen. Dieser zweite Theil, vermittelst Abdampfens aus diesen Auflösungen erhalten, ist farblos oder blassgelb, hat das Aussehen und die Consistenz des Wachses und schmilzt bei 136° Fahr., was ungefähr 16 Grad niedriger als der Schmelzpunct des Bienenwachses ist. Der zurückleibende Theil, der in kochendem Alkohol und Aether fast unlöslich ist, hat eine dunkelbraune Farbe und die Consistenz weichen Wachses, seine Dichtigkeit ist 0,965. Er schmilzt bei 163° Fahr. und kocht bei einer Temperatur über 500° Fahr. Der Dampf hat einen eigenthümlichen und etwas bituminösen Geruch. Er macht ungefähr ein Sechstel der Masse des Minerales aus.

Diese Substanz enthält daher, wie sie in der Natur vorkommt, zum wenigsten drei verschiedene Zusammensetzungen die in ihrer Indifferenz gegen Säuren mit einander übereinkommen, aber hinsinchtlich ihrer physischen Eigenschaften und ihres Verhaltens, besonders zum Aether, von einander abweichen. Folgende Tabelle enthält eine Vergleichung der verschiedenen Arten und ihrer drei Bestandtheile.

	Wie erhalten oder woher	Farbe	Consistenz	Dichtigkeit	Schmilzt bei	Kocht bei	In Aether	Wirkung heisser Schwefelsäure
I. Ozokerit (Schrötter)	einheimisch in der Moldau	braun	hart, brüchig	0,859 bei 15° C.	62° C. = 141,6° F.	210° C. = 410° F.	löst sich auf	?
II. desgl. A. (Malaguti)	desgl.	desgl.	desgl.	0,946 bei 20,5°	84° C. = 182° F.	300° C. = 572° F.	fast unlöslich	verkohlt einen Thl. davon
B.	durch Destillation von A.	0	Wachsconsistenz	0,904 bei 17° C.	56° — 57° C. = 133° bis 134° F.	300° C. = 572° F.	in kochendem Aether sehr löslich	?
III. desgl. von Urpeth A.	Kohlengrube von Urpeth	braun	Talgconsistenz	—	60° C. = 140° F.	121° C. = 250° F.	sehr löslich	0
B.	aus A. durch kalten Aether	desgl.	desgl.	0,885	39° C. = 102° F.	?	völlig löslich	0
C.	aus dem Rückstande durch kochenden Aether	gelb	Consistenz des weichen Wachses	?	58° C. = 136° F.	?	löslich in kochendem Aether	0
D.	Rückstand nach dem Kochen von A. in Aether	dunkelbraun	Wachsconsistenz	0,955	73° C. = 163° F.	über 260° C. = 500° F.	sehr wenig löslich in kochend. Aether	0

Das von Magnus untersuchte fossile Wachs scheint mit dem von Malaguti identisch gewesen zu sein, nur schmolz es bei 82° C.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass diese mineralischen Producte zum wenigsten vier Substanzen enthalten, welche verschiedene chemische und physische Eigenschaften besitzen, und von diesen vieren sind drei in dem aus der Kohlengrube Urpeth vorhanden.

1) Eine, die von Schwefelsäure verkohlt wird und im Aether unlöslich ist. (II. Malaguti.)

2) Eine, die in kaltem Aether löslich ist. (I. u. II. B.)

3) Eine, die in kochendem Aether löslich, kaum aber in kochendem Alkohol. (II. B. III. C.)

4) Ein Rückstand von grosser Dichtigkeit, auf den diese beiden Auflösungsmittel kaum wirkten. (III. D.)

Die verschiedenen Substanzen, aus denen der Ozokerit besteht, scheinen, wie ich bereits angegeben habe, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung identisch zu sein, da sie gänzlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen wie das ölbildende Gas zusammengesetzt sind. Dass die Substanz aus der Kohlengrube Urpeth kein Sauerstoffgas enthält, erhellt daraus, dass sie den Glanz des Kaliums nicht angreift, wenn sie mit ihm zusammen geschmolzen wird. Der Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit Kupferoxyd erhalten.

1) 8,43 Gran roher Masse, durch Schmelzen von der anhängenden erdigen Substanz befreit, gaben 10,69 Gran Wasser oder 1,187 Gran Wasserstoff.

2) 5,47 Gran der vom Aether aufgenommenen Substanz gaben 6,92 Wasser oder 0,77 Gran Wasserstoff.

3) 5,84 Gran von derselben Substanz gaben 7,39 Gran Wasser und 18,32 Gran Kohlensäure.

4) 5,47 Gran von derselben Substanz gaben 6,72 Gran Wasser und 16,58 Gran Kohlensäure.

Diese Resultate geben für das rohe Mineral und für den im Aether löslichen Theil dieselbe Zusammensetzung.

	1.	2.	3.	4.
Wasserstoff.	14,09	14,07	14,06	13,649
Kohlenstoff.	85,81	85,93	86,80	83,812
	99,90	100,00	100,86	97,461.

. Die Elemente verhalten sich bei der 4. Analyse wie Atom zu tom. Den Verlust schreibe ich dem Entweichen eines Theiles r Substanz aus der Röhre zugleich mit der im Kupferoxyd thaltenen Feuchtigkeit zu, da der Sand, durch den die Röhre i diesem Versuche erwärmt wurde, für eine bei 250° Fahr. chende Substanz zu heiss gewesen war.

Die geringe zu meiner Verfügung stehende Portion Substanz nderte mich, eine der andern in der rohen Masse enthaltenen ıbstanzen der Analyse zu unterwerfen. Die Zusammensetzung eser Masse jedoch, wie sie in Nr. 1. angegeben ist, zeigt, ss diese auch die Elemente in demselben Verhältnisse wie die ıalysirte Substanz enthalten müssen.

Folgende Tabelle zeigt auch die Identität dieser verschieınen Substanzen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung it den verschiedenen Varietäten des Ozokerites aus der oldau.

	At.	Aequiv.	Auf 100 berechnet.	Ozokerit. Magnus.	Schrötter.	Malaguti.	v. Urpeth.
'assrst.	1	12,479	14,0349	13,15	13,787	13,95	14,06
ohlenst.	1	76.437	85,9651	85,75	86,204	86,07	86,80.
		88,916	100,0000	98,90	99,991	100,02	100,86.

Die Elementarzusammensetzung dieser verschiedenen Subanzen ist daher identisch, und ist dieselbe wie die des ölbilınden Gases. Der in der Kohlengrube zu Urpeth gefundene zokerit muss seinen Ursprung in den Kohlenschichten haben. s scheint als Dampf entwickelt und von dem leichten Kohlenasserstoffgas (schlagenden Wettern) fortgeführt und an kälteın Orten wieder abgesetzt worden zu sein. Es ist höchst ahrscheinlich, dass die andern Varietäten von fossilem Wachs ıs einer ähnlichen Quelle hergekommen sein mögen.

Bei Betrachtung der entzündlichen und explodirenden Subanzen in den Kohlengruben richtet man die Aufmerksamkeit ewöhnlich nur auf die permanenten Gase,* ohne die Mögchkeit zu beachten, dass sich auch andere Substanzen von iner flüchtigen Natur als Dampf entwickelt haben können. Das 'orkommen dieser Varietät des Ozokerites in der Kohlengrube Irpeth zeigt uns, dass das leichte Kohlenwasserstoffgas zuweiın andere flüchtige Substanzen mit sich führt, und man hat arken Grund zu glauben, dass der verbrennliche Theil von er Luft unsrer Kohlengruben selten, oder auch wohl niemals llein aus diesem leichten Gase besteht. Um den veränderlichen harakter der Zusammensetzungen des Kohlenstoffes und Wasırstoffes in dem Verhältnisse von Atom zu Atom zu zeigen, ıd nachzuweisen, wie wenig die chemische Analyse die Abesenheit dieser Substanzen darthun kann, füge ich eine Tabelle i, welche die charakteristischen Eigenschaften der zahlreichen

Körper angiebt, mit denen wir bereits bekannt sind und bei denen die Elemente in diesem Verhältnisse enthalten sind.

	Wie erhalten oder woher	Consistenz bei 60 Graden	Dichtigkeit	Wird fest oder flüss. bei	Kocht bei	Dicht. d. Gas. od. Dampfes
Süsses Weinöl	bei der Aetherbereit.	ölige Flüss.	0,917	fest bei 31° F.	536° F.	?
Festes Weinöl	desgleichen	Prism.	0,980	flüssig bei 230°	500+	?
Festes Rosenöl	Im Rosenöl	krystallin. Platten	?	desgl. bei 95°	536° bis 572°	?
Paraffin	aus Holz, Kohlen und thierischem Theer	desgl.	0,87	100° bis 111	?	?
Naphtha	aus natürlichen Quellen und Kohlentheer	flüssig	0,75 bis 0,78	?	176° bis 212°	2,833
Methylen	enthalten im Holzgeist	Gas	0,4903	?	?	0,4903
Oelbildendes Gas	durch Erhitzen von Alkohol mit zweimal so viel Schwefelsäure dem Volum. nach	Gas	0,9806	?	?	0,9806
Faraday's leichte Flüssigkeit	durch Zusammendrücken des Oelgases	desgl. desgl.	1,9612	flüssig bei 0°	unter 32	1,9612
Ceten	beim Destilliren des Aethals mit Phosphors.	ölige Flüss.	?	?	527°	7,844
Elaën	beim Destilliren v. Metaoleïn- u. Hydroelaïnsäure	desgl.		?	230°	4,488
Oleën		desgl.		?	131°	2,875 bis 3,02
Hatchetin	natürliches	fest	0,916	flüssig bei 115°	?	?
Ozokerit	desgleichen	desgl.	0,885 bis 0,955	flüss. v. 120° bis 182°	250° bis 572°	?
Caoutchēn	bei d. Destillation des Caoutchouks	flüssig	0,65	flüssig bei 14°	58,2	?
Hevēēn	desgl. od. aus Caoutschouk vermittelst Schwefelsäure	dicht	0,921	?	579°	?

Ein Blick auf die zweite Columne dieser Tabelle zeigt, dass mehrere dieser Substanzen aus den Destillationsproducten der Kohle erhalten werden, und ob gleich nicht bewiesen worden ist, dass irgend eine derselben in der Masse der Kohle fertig gebildet vorhanden sei, so giebt doch die sehr niedrige Temperatur, bei der einige derselben entwickelt werden, dieser Meinung einen bedeutenden Grad von Wahrscheinlichkeit. Reichenbach sagt, dass bituminöse Kohle bei der Destillation mit Wasser 1,320000tel eines ätherischen Oeles giebt, welches mit dem natürlichen Naphtha identisch sei, und er schliesst, dass die Naphtha- und Steinölquellen Persiens, Indiens, Italiens und Südamerika's ihren Ursprung in der langsamen Destillation grosser Kohlenlager vermittelst der gewöhnlichen Hitze der Erde haben. Das fossile Wachs aus der Moldau und das Hatchetin Englands kommen wahrscheinlich von Pflanzensubstanzen vermittelst derselben Wirkung her.

Die Naphtha ist eine verhältnissmässig dichte Flüssigkeit, die eine Temperatur über 173° Fahr. zum Sieden erfordert, und sie entweicht daher, wenn sie nicht in grosser Menge vorhanden ist, selten so schnell aus der Kohle, dass sie allein die umgebende Luft entzündlich machen könnte. Angenommen aber, die in dem Oelgase entdeckte leichte Flüssigkeit sei in der Kohle vorhanden, so entweicht sie als ein höchst entzündliches Gas zugleich und verunreinigt die atmosphärische Luft wesentlich. Weil bisher solche Substanzen nicht in der Luft der Kohlengruben bemerkt worden sind, sollten wir nicht übereilt schliessen, dass sie in dem grossen Laboratorio der Natur nicht fertig gebildet existirten. Die Schwierigkeit, sie in einer beschränkten Menge einer gasigen Substanz zu entdecken, wird wahrscheinlich noch lange dem analytischen Chemiker unüberwindliche Hindernisse darbieten, während es, je mehr wir die Kohlenwasserstoffgase kennen lernen, desto wahrscheinlicher wird, dass mehrere derselben bisweilen in der Luft vorhanden sind, welche in den Gruben bituminöser Steinkohlen circulirt.

Die gewöhnlichen schlagenden Wetter erfordern zu ihrer vollkommenen Verbrennung dem Volumen nach zehnmal soviel, der Dampf von Faraday's leichter Flüssigkeit dreissigmal soviel und der der Naphtha fünfundvierzigmal soviel gemeine Luft. Eine sehr geringe Menge von den beiden letztern würde daher

eine Atmosphäre gefährlich machen. Das plötzliche Aufbersten eines kleinen Behälters würde einen Arbeitsort gefährlich machen, der zuvor für sicher gehalten wurde, und eine Explosion verursachen, wo keine für möglich gehalten wurde. In einem Bezirke des Landes, wie der Norden von England ist, wo reiche bituminöse Kohlen in solchem Ueberflusse vorhanden sind und wo die ernstlichsten Zufälle von Explosionen zuweilen vorkommen, ist es, glaube ich, von Wichtigkeit, dass die wahrscheinliche Anwesenheit solcher Substanzen als Dampf in Betracht gezogen wird. Wo die Kohle reicher als gewöhnlich ist und wo Gänge vorkommen, in denen diese Zusammensetzungen, wie in Urpeth, in einem flüssigen oder festen Zustande vorhanden sein mögen, kann das schnelle Entweichen entzündlicher Substanzen zum voraus vermuthet werden, während die Wahrscheinlichkeit eines solchen Entweichens eine rationelle Erklärung dieser plötzlichen und unerwarteten Entwickelungen von gasartigen Substanzen darbietet, die von so unglücklichen Folgen zuweilen begleitet wurden.

Eine Beobachtung, die Praktikern in den englischen Kohlenfeldern bekannt ist, leitet auf denselben Schluss. In Gruben, wo Lichter oder offene Lampen gebraucht werden, urtheilt der Bergmann nach dem Aussehen des Lichtes über die Reinheit der Luft und die Anwesenheit entzündlicher Substanz. Ist wenig brennbares Gas mit der Luft vermischt, so hat die Flamme oben eine kurze blassblaue Spitze, welche an Länge zunimmt, so wie sich die Menge des Kohlenwasserstoffgases vermehrt, bis die ganze Luft ein explodirendes Gemenge wird. Auf verschiedenen Kohlenfeldern aber ist die Länge der erwähnten Spitze, welche eine Annäherung an den explodirenden Zustand anzeigt, sehr verschieden. Auf den Kohlenfeldern von Newcastle und Leeds zeigen 1½ Zoll Gefahr an, in Südwallis sind 4 oder 5 Zoll nicht ungewöhnlich. Die Farbe der Spitze ist auch ein Kennzeichen, nach dem der Bergmann urtheilt. Ist sie blau, so ist entzündliche Substanz vorhanden und es ist eine Explosion zu fürchten. Ist sie braun und trübe, so vermuthet man die Anwesenheit von Kohlensäure und die Gefahr ist geringer.

Obgleich aus diesen Beobachtungen sich keine Schlüsse ziehen lassen, so dringt sich doch uns als allgemeines Resultat

auf, dass verchiedene Zusammensetzungen des Kohlenstoffes zu verschiedenen Zeiten in der Luft der Kohlengruben in verschiedenen Mengen anwesend sind und dass oft plötzliche Explosionen durch das Entweichen andrer Zusammensetzungen aus den Höhlungen in den Kohlenschichten als derjenigen veranlasst werden können, die gewöhnlich schlagende Wetter genannt und denen alles Unheil in der Regel beigemessen wird.

Anmerkung. Ich habe eben im Besitze des Professors Graham ein Licht gesehen, das aus einer in den Kohlengruben bei Linlithgow in Schottlond gefundenen Substanz bereitet war. Es ist in jeder Hinsicht den moldauischen Ozokeritlichtern ähnlich. Die Substanz ist dunkelbraun und nach dem Schmelzen fast schwarz, röthlich-braun bei durchfallendem Lichte, in Masse undurchsichtig, aber an den Kanten und in dünnen Schichten durchscheinend, sie fühlt sich fett an (wie das Hatchetin), lässt sich leicht mit dem Nagel ritzen, hat einen muschligen Bruch und in der Kälte keinen merklichen Geruch.

Ich will hier auch erwähnen, dass der in einer frühern Abhandlung beschriebene Middletonit seitdem in der Kohlenmasse des Kohlenfeldes von Newcastle gefunden worden ist.

XXXVIII.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Oele der Kartoffeln.

Von

H. Cahours.

(Aus einem Schreiben an H. Dumas. *Compt. rend. VI. 656.*)

Ich habe meine Arbeit über das Oel der Kartoffeln wieder aufgenommen, wozu Sie mich so dringend aufforderten. Nach der Dichtigkeit des Dampfes des Oels und der Verbindung, welche aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe hervorgeht, nahm ich an, dass es einen wirklichen Alkohol darstelle. Um diese Hypothese zu begründen, war es nothwendig, einen Kohlenwasserstoff daraus darzustellen. Damit habe ich mich so eben beschäftigt. Ich behandelte das Oel mit wasserfreier Phosphorsäure und destillirte es mehreremale über

derselben; ich erhielt eine leichte, ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche bei 160° kocht und ganz andere Eigenschaften besitzt als das Oel, aus dem es entstanden ist. Die Analysen der Substanz lieferten folgende Resultate:

0,450	gaben	0,562	Wasser	1,394	Kohlensäure
0,400	„	0,499	„	1,245	„
0,250	„	0,309	„	0,777	„

Daraus folgt:

	1.	2.	3.
C	85,90	86,0	86,0
H	14,05	14,0	14,0
	99,95	100,0	100,0.

Diess führt zu der Formel C_1 H_2.

Es ist diess also ein wirklicher Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung wie das Methylen und ölbildende Gas, es unterscheidet sich von denselben nur durch den Zustand der Condensation seiner Elemente. Es war nothwendig, die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen; aus einem Versuche, den ich in Ihrem Laboratorium ausgeführt habe, erhielt ich folgende Resultate:

Gewichtszunahme des Ballons	0,508 Grm.
Temperatur des Dampfs	200° C.
Volumen des Ballons	196 C.C.
Barometer	756
Lufttemperatur	18° C.

Daraus folgt die Dichtigkeit = 5,06.

Wenn C_{10} H_{10} zwei Volumina austragen, so ist die berechnete Dichtigkeit 4,904. Es ist hier eine Anomalie, welche weder das Methylen noch das ölbildende Gas zeigt. Ich ersuche Sie, mich über diesen Punct aufzuklären.

Nachschrift des Herrn Dumas.

Gewöhnlich sind die Kohlenwasserstoffe flüchtiger als die Alkohole, welche dieselben liefern, gewöhnlich giebt auch ein Aequivalent des Kohlenwasserstoffes vier Dampfvolumina. Man hatte indessen schon eine Ausnahme davon in dem Kohlenwasserstoff, welcher durch den Essiggeist gebildet wird. Dieser ist bei weitem weniger flüchtig als der Essiggeist selbst. Hr. Cahours hat so eben ein neues Beispiel der Art erzählt; es scheint mir aber, er hat noch mehr gethan; er hat die Erklärung die-

ses merkwürdigen Umstandes aufgefunden. Hr. Cahours hat gefunden, dass, während das Oel der Kartoffeln, welches ein Alkohol ist, vier Dampfvolumina einschliesst, der Kohlenwasserstoff nur zwei enthält; dieser ist daher noch einmal so dicht als in dem gewöhnlichen Alkohol (Weingeist). Wenn man nun fragt, weshalb der neue Kohlenwasserstoff nur zwei Dampfvolumina statt vier einschliesst, so ist die einzige Antwort, dass in demselben der Kohlenstoff in einem Bruchtheil des Atomes vorkommen würde. So hat man statt $\frac{C_{10}\ H_{20}}{4} = C_{2\frac{1}{2}}\ H_5$ hier $\frac{C_{10}\ H_{20}}{2} = C_5\ H_{10}$. Andrerseits würde der Kohlenwasserstoff aus dem Essiggeist geben $\frac{C_8\ H_8}{4} = C_{2\frac{1}{2}}\ C_2$; während $\frac{C_8\ H_8}{2}$ viel wahrscheinlicher ist. Ich nehme mir die Freiheit, Hrn. Kane auf diesen Punct aufmerksam zu machen.

XXXIX.

Ueber das Uroxin, ein neues Zersetzungsproduct der Harnsäure durch Salpetersäure.

Von

J. Fritsche.

(Bullet. scientif. de Petersb. V. IV. p. 81.)

Wenn man einen Theil Harnsäure mit zwei Theilen Wasser anrührt, das Gemenge zum Kochen erhitzt, demselben unter fortwährendem Kochen so lange tropfenweise concentrirte Salpetersäure zusetzt, bis nur noch wenig Harnsäure ungelöst geblieben ist, und nun, nachdem man das Kochen noch eine kleine Weile fortgesetzt hat, filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich bei ruhigem Stehen Krystalle absetzen. Erhitzt man, wenn nach einigen Tagen die Menge der Krystalle nicht mehr zunimmt, die rückständige Flüssigkeit wieder bis zum Kochen, so bilden sich nach dem Erkalten von Neuem Krystalle, und auch durch ein nochmaliges Erhitzen erhielt ich eine neue Menge derselben. Demungeachtet ist aber die Gesammtmenge der gebildeten Krystalle nicht bedeutend und beträgt im günstigsten Falle 10 Procent vom Gewichte der Harnsäure; zuweilen erhielt ich, nach scheinbar gleichem Verfahren, gar keine Krystalle.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man statt der Harnsäure rohe Schlangenexcremente anwendet. Einen Theil dieser gepulverten Excremente rühre man in einem sehr geräumigen Gefässe mit zwei Theilen Wasser an, erhitze das Gemenge durch Kochen und setze nun allmählig, je nachdem es das im Anfange der Operation sehr bedeutende Schäumen und Steigen der Flüssigkeit zulässt, in kleinen Quantitäten concentrirte Salpetersäure zu. Es tritt endlich ein Zeitpunct ein, wo bei neuem Zusatze von Salptersäure keine Gasentwickelung mehr stattfindet, und nun hört man damit auf, unterhält aber das Kochen noch eine kleine Weile; die filtrirte Flüssigkeit setzt dann dieselben Krystalle ab wie die aus der reinen Harnsäure erhaltene, und wenn man nach beendigter Krystallisation die Mutterlauge mit dem auf dem Filter gebliebenen beträchtlichen Rückstande von Neuem einige Zeit kocht und wieder filtrirt, so erhält man auch aus ihr von Neuem Krystalle.

Diese Krystalle sind eine neue Substanz, welcher ich den Namen *Uroxin* gegeben habe, theils um dadurch ihre Entstehung aus Harnsäure durch Oxydation anzudeuten und theils weil sie mehr Sauerstoff als alle bekannten in dieses Gebiet gehörigen Substanzen enthält. Das Uroxin bildet im reinen Zustande farblose (rhomboëdrische?) Krystalle; sie sind luftbeständig und lassen sich in trockner Luft unverändert aufbewahren; in feuchter, ammoniakalische Dämpfe enthaltender, Luft aber nehmen sie sehr bald eine röthliche Färbung an, welche in einer durch Anziehen von Ammoniak auf ihrer Oberfläche bewirkten Bildung von *Purpuramid* *) ihren Grund hat. Längere Zeit ammoniakalische Dämpfe enthaltender Luft ausgesetzt, bekommen sie endlich vollkommen die schöne, glänzend goldgrüne Farbe des Purpuramids, die sich jedoch durch Abwaschen wieder wegnehmen lässt.

In kaltem Wasser ist das Uroxin sehr schwer löslich, leichter aber in heissem, und es lässt sich daher leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Dieser Schwerlöslichkeit wegen sind aber die Krystalle sehr klein, oft sogar mikroscopisch, und nur

*) So nenne ich nach Poggendorff (Annal. B. XXXVII. p. 34.) das Prout'sche purpursaure Ammoniak.

selten erhielt ich bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich arbeitete, einige von der Grösse einer Linie.

Die Auflösung des Uroxins in Wasser röthet das blaue Lackmuspapier und neutralisirt eine geringe Menge einer Basis; das Uroxin ist aber dennoch nicht als eine Säure zu betrachten; denn es verbindet sich nicht unzersetzt mit Basen und zeichnet sich überhaupt durch eine leichte Zersetzbarkeit aus. Durch blosses Kochen mit Wasser wird es schon zum Theil verändert, und zwar um so mehr, je unreiner es ist. Man muss sich daher beim Umkrystallisiren hüten, die Flüssigkeit zu stark zu erhitzen, und es ist am besten, die Temperatur nicht über +50° zu steigern. Aus der Mutterlauge von der Umkrystallisation des unreinen Uroxins erhält man durch Abdampfen gewöhnlich kein Uroxin mehr und es zeigt dieselbe auch gewöhnlich die bald zu beschreibende Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd nicht; auch eine Auflösung von reinem Uroxin liefert dasselbe nach gelindem Abdampfen zum Theil verändert. Lässt man ferner eine Auflösung dieses Körpers, selbst eine in der Kälte mit ausgekochtem destillirten Wasser bereitete, einige Zeit lang in verschlossenen Gefässen stehen, so findet man sie ihrer charakteristischen Eigenschaften gänzlich beraubt. Diese charakteristischen Eigenschaften bestehen in ihrem Verhalten gegen Aetzbaryt und salpetersaures Silberoxyd, welches ich jetzt beschreiben will.

Mit Barytwasser bildet die Auflösung des Uroxins einen voluminösen, dunkel violetten Niederschlag. Setzt man das Barytwasser tropfenweise der Auflösung des Uroxins zu, so erzeugen zwar die ersten Tropfen schon einen gefärbten Niederschlag, dieser verschwindet aber bald wieder und er ist erst nach dem Hinzufügen einer grösseren Menge von Barytwasser bleibend. Versucht man aber diesen Niederschlag auf dem Filter zu sammeln und auszuwaschen, so verschwindet er nach und nach, indem er sich grösstentheils im Waschwasser auflöst. Eben so verschwindet die blaue Farbe des Niederschlags, wenn man ihn mit der Flüssigkeit, in welcher er gebildet wurde, in eine grössere Menge Wasser giesst, und es bleibt davon nur ein weniger beträchtlicher, farbloser, ebenfalls flockiger Niederschlag übrig. In der Auflösung, aus welcher er entstand, erhält sich der blaue Niederschlag lange Zeit unverändert; kocht man sie

aber mit ihm, so verliert er seine Farbe fast gänzlich. Beim Kochen mit Aetzbaryt sowohl als mit Aetzkali findet eine geringe Ammoniakentwickelung statt.

Setzt man zu einer Auflösung von Uroxin eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag von dunkel schwarzblauer Farbe. Dieser Niederschlag lässt beim Glühen gegen 96 Procent reines Silber, die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit ist nach dem Abdampfen syrupdick und aus ihr setzen sich bei längerem Stehen unter einer Glocke mit Schwefelsäure schöne, grosse, gelbliche Krystalle ab, welche kein Silber enthalten. Die genauere Untersuchung dieser schönen, höchst wahrscheinlich neuen Substanz sowohl als auch des mit ihr gleichzeitig gebildeten Silber-Niederschlags muss ich mir auf eine spätere Abhandlung vorbehalten, da mir gegenwärtig nicht Material genug zu ihrer weitern Verfolgung zu Gebote steht.

Mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, giebt die Auflösung des Uroxins einen voluminösen, flockigen, schmuzig weissen Niederschlag; filtrirt man diesen ab, erhitzt nun die abgelaufene Flüssigkeit und erhält sie einige Zeit im Kochen, so trübt sie sich anfänglich und lässt bald ein schweres krystallinisches Pulver fallen. Diese beiden Niederschläge enthalten nach dem Trocknen verschiedene Mengen von Bleioxyd, und zwar die voluminöse gegen 66 Procent, die pulverförmige aber gegen 86 Procent. In einem Versuche, welchen ich in der Absicht anstellte, zu ermitteln, ob die ganze Menge des Uroxins mit dem Bleioxyde verbunden niederfalle, erhielt ich von 0,106 Grm. Uroxin, dessen heiss bereitete Lösung ich unmittelbar mit essigsaurem Bleioxyd kochte, 0,285 Grm. Niederschlag, welcher in diesem Falle gegen 83 p. C. Bleioxyd enthielt. Es waren also darin 0,236 Grm. Bleioxyd mit 0,049 einer organischen Substanz verbunden, und wenn auch diese Untersuchung auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen soll, so erhellt doch daraus so viel, dass höchstens 50 p. C. von den Bestandtheilen des Uroxins in eine unlösliche Verbindung mit dem Bleioxyd eingegangen waren. Auch diese Bleiverbindungen habe ich bis jetzt aus Mangel an Material noch nicht genaueren Untersuchungen unterwerfen können.

Ich habe schon erwähnt, dass das Uroxin sich durch Auf-
hme von Ammoniak in Purpuramid verwandelt. Um zu er-
hren, ob dabei noch eine Absorption von Sauerstoff stattfinde,
achte ich Uroxin, mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, in
n getheiltes Rohr und sperrte darin eine bestimmte Menge at-
osphärischer Luft durch Quecksilber ab. Das feuchte Uroxin
ar an den oberen Wänden des Rohrs hängen geblieben, und als
h nun einige Tropfen Ammoniak hineinbrachte, kam es nur all-
ählig mit Ammoniakdämpfen in Berührung, welche es nicht nur
it der Zeit purpurroth färbten, sondern auch das gebildete Pur-
ramid theilweise wieder zersetzten. Dabei hatte aber eine
cht unbedeutende Volumenverminderung stattgefunden, und es
heint daher ausser Zweifel zu sein, dass bei der Umwandlung
s Uroxins in Purpuramid durch Ammoniak auch eine Sauer-
offabsorption stattfindet.

Die Analyse des Uroxins habe ich in dem vor dem Ver-
rennungsofen wesentliche Vortheile darbietenden Lampenappa-
te von Hess angestellt und dabei folgende Resultate erhalten.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd ergab in verschiedenen
nalysen folgende Mengen von Kohlensäure und Wasser:

				$\ddot{C}$	$\dot{H}$
I.	0,150 Grm.		gaben	0,167	0,042
II.	0,293	„	„	0,329	0,082
III.	0,350	„	„	0,382	0,094
IV.	0,327	„	„	0,361	0,090
V.	0,2615	„	„	0,392	0,073
VI.	0,408	„	„	0,457	0,1105
VII.	0,401	„	„	0,436	0,108.

Auf Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet, beträgt diess in Procenten:

	C.	H.
I.	30,78	3,11
II.	31,04	3,11
III.	30,18	2,98
IV.	30,52	3,05
V.	30,88	3,10
VI.	30,97	3,01
VII.	30,06	2,97
Mittel:	30,63	3,04.

Die Analysen I — VI. sind in einem Strome von Sauerstoff-
s angestellt und es fand bei ihnen eine zuweilen grössere, zu-

weilen geringere Bildung von Stickoxydgas statt, welche
röthliche Dämpfe im Kaliapparate erkennbar war. Da m
gebildete salpetrige Säure mit der Kohlensäure absorbirt
so mussten dadurch die Mengen der Kohlensäure variirer
Analyse VII. ist eine mit aller Sorgfalt, nach Liebig,
Mengung mit dem Kupferoxyde ausgeführte und giebt dal
Menge des Kohlenstoffes genauer an.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes mittelte ich
die relativen Volumina von Kohlensäure und Stickstoff a
erhielt dabei ein Verhältniss von 4 Kohlensäure auf 1
stoff. Dann aber bestimmte ich in zwei genauen Versuch
absolute Menge des Stickstoffes, wozu ich mich statt d
Liebig vorgeschlagenen kohlensauren Kupferoxydes ein
einem Hahne versehenen Kohlensäureapparates bediente,
sen Einrichtung dem von Mohr angegebenen Wasserstol
rate gleicht, nur dass alle innerhalb des Apparates befin
Theile von Glas sind: ein Apparat, welcher in Verbindu
der Luftpumpe noch genauere Resultate zulässt als das
fahren mit kohlensaurem Kupferoxyd.

0,331 Grm. Uroxin gaben 49,5 C.C. Stickstoff, w
auf 0° und 0,76 Meter Barometerstand reducirt, 46,1 C.
trugen. Diese wiegen aber 0,0583234 und diess beträgt
p.C. Ein zweiter Versuch lieferte von 0,259 Grm.
35,6 C.C. Stickstoff, welche 0,0451372 wiegen; diess
17,43 p.C.

Zieht man nun aus obigen Wasserstoff- und Sticks
stimmungen die Mittelzahl und nimmt die Kohlenstoffbesti
von Analyse VII. als die richtigste an, so erhält man fo
Zusammensetzung für das Uroxin:

Kohlenstoff	30,06
Stickstoff	17,52
Wasserstoff	3,04
Sauerstoff	49,38
	100,00.

Versucht man danach eine Formel aufzustellen, so
man, dass

$$C_4\ N_2\ H_5\ O_5$$

ganz nahe damit übereinstimmt, denn dieser Formel ent
folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	30,15	C_4
Stickstoff	17,46	N_2
Wasserstoff	3,08	H_5
Sauerstoff	49,31	O_5
	100,00.	

Die relativen Atomverhältnisse stimmen also hinreichend genau mit der gefundenen Zusammensetzung überein, und man kann die obige einfache Formel, an deren Stelle man eben so gut ein Multiplum setzen könnte, wenigstens so lange als die richtige betrachten, bis sich aus dem genauern Studium der Zersetzungsproducte des Uroxins eine Controle dafür ergiebt.

Hoffentlich geben die Analysen des Purpuramids, die ich bald zu wiederholen gedenke, und des neuen durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd entstehenden Körpers hierüber nähern Aufschluss.

Wenn ich mit der Publication dieser Abhandlung nicht bis zur Beendigung dieser Untersuchung wartete, so geschah diess nur, weil ich aus der in Poggendorff's Annalen enthaltenen Abhandlung von Liebig und Wöhler über die Natur der Harnsäure ersah, dass auch sie über die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure arbeiten. Schon ehe diese Abhandlung mir zu Gesicht kam, war ich mit diesem Capitel beschäftigt, und es liegen mir jetzt bereits eine Menge anderer, im Verlauf meiner Arbeit erhaltenen Präparate vor, welche ich näher zu studiren und in einzelnen Abhandlungen bekannt zu machen nicht unterlassen werde. Ein Resultat nur erwähne ich vorläufig, dass nämlich die Oxurinsäure von Vauquelin gewiss nicht, wie Kodweiss beweisen will, eine Verbindung von Purpursäure und Oxalsäure ist; sie ist jedenfalls eine eigenthümliche Säure, und Kodweiss hat die gründliche Arbeit von Vauquelin viel zu wenig gewürdigt.

XL.

Ueber eine krystallisirte Verbindung der Harnsäure mit Schwefelsäure.

Von

J. Fritsche.

(Bullet. scient. de Petersb. T. IV. p. 99.)

Als ich zur Darstellung von Harnsäure Schlangenexcremente in erhitzter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst hatte,

waren aus dieser Auflösung nach dem Erkalten ziemlich gro Krystalle in Menge angeschossen. Durch Abwaschen der Kr stalle mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Auflö in einer kleinen Menge derselben erhielt ich sie von all Ammoniak frei; denselben Zweck erreicht man durch Auflö von reiner Harnsäure in Schwefelsäure.

Die Krystalle der neuen Verbindung sind farblos und z hen mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an; schon du eine sehr kleine Menge Wasser werden sie zersetzt und v lieren deshalb in der Luft fast augenblicklich ihre Durchsicht keit, indem sie sich mit einem weissen Ueberzuge von aus schiedener Harnsäure bedecken.

Bei einer Temperatur von ungefähr + 70° C. schmel sie, ohne im geringsten zersetzt zu werden, und die erhalt dicke Flüssigkeit gesteht beim Erkalten wieder zu einer k stallinischen Masse; erst bei + 150° C. ungefähr fängt die Schw felsäure an zersetzend auf die Harnsäure einzuwirken.

Der genauen Analyse dieser Verbindung stellen sich z Schwierigkeiten entgegen: die eine besteht darin, dass die K stalle auf keine Weise von der anhängenden Mutterlauge zu tr nen sind, die andere aber in der unvermeidlichen Anzieh von Wasser bei der Abwägung, und es muss daher nothw dig ein Ueberschuss an Schwefelsäure sowohl als auch an W ser erhalten werden. Die Analyse selbst besteht nur in Abscheidung der Harnsäure durch Wasser und Fällen Schwefelsäure aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbary

Die Mengen der erhaltenen Harnsäure und des schwef sauren Baryts betrugen in vier verschiedenen Analysen:

	Verbindung.	Harnsäure.	Schwefels. Baryt.
I.	2,998	0,840	5,072
II.	2,805	0,829	4,625
III.	3,687	1,050	6,147
IV.	2,743	0,783	4,484.

Diess beträgt an Harnsäure, Schwefelsäure und aus d Verluste sich ergebendem Wasser in Procenten:

	Harnsäure.	Schwefelsäure.	Wasser.
I.	28,02	58,15	13,83
II.	29,55	56,67	13,78
III.	28,48	57,30	14,23
IV.	28,55	56,19	15,26
Mittel:	28,65	57,08	14,27.

Nach den Analysen von Liebig und Mitscherlich ist : Formel für die Harnsäure C_{10} N_8 H_8 O_6 und ihr Atomwicht 2122,428. Darnach ergiebt sich für die Zusammenzung der neuen Verbindung die Formel $\overline{Ur}$ *) + 8 $\dot{H}$ $\dddot{S}$, als : mit den Resultaten der Analyse am besten übereinstimmende, e sich aus der Vergleichung der gefundenen mit der nach ser Formel berechneten Zusammensetzung zeigt.

Gefunden.		Berechnet.	
28,65	$\overline{Ur}$	30,18	
57,08	$\dddot{S}$	57,02	= $\overline{Ur}$ + 8 $\dot{H}$ $\dddot{S}$.
14,27	$\dot{H}$	12,80	
100,00		100,00	

Der Berechnung nach kommen auf 28,65 Harnsäure 54,13 hwefelsäure und 12,15 Wasser, und es ist demnach ein berschuss von 2,95 p.C. Schwefelsäure und 2,12 p.C. Wasr erhalten worden; so gross aber dieser Ueberschuss auch , so halte ich dennoch die obige Formel für die richtige, nn $\overline{Ur}$ + 9 $\dot{H}$ $\dddot{S}$ ist deshalb viel unwahrscheinlicher, weil : weniger Harnsäure (27,76 p.C.) und mehr Schwefelsäure 8,99 p.C.), als in irgend einer der Analysen erhalten wurde, ebt.

Die Verbindung der Harnsäure mit der Schwefelsäure heint demnach, da das Verhältniss ihrer Sauerstoffmengen 1 : 4 trägt, nicht als eine salzartige Verbindung, sondern als eine erbindung von Schwefelsäurehydrat mit Harnsäure betrachtet erden zu müssen, wie es auch in der Formel ausgedrückt ist.

Was die Darstellung und Reinigung der Harnsäure aus hlangenexcrementen mittelst Schwefelsäure betrifft, so scheint ir diese Methode bei weitem die zweckmässigste, leichteste id wohlfeilste zu sein. Man erhält aus der schwefelsauren uflösung, selbst wenn sie durch organische Körper stark geäunt ist, blendend weisse Harnsäure, wenn man ihr allmählig enig Wasser zusetzt und erst nach dem Abfiltriren der zertzten Flüssigkeit mit grösseren Mengen Wasser auswäscht. ie so erhaltene Harnsäure ist compacter und lässt sich leichter iswaschen als wenn man die braune schwefelsaure Auflösung

*) So glaube ich die Harnsäure am besten zu bezeichnen, da bereits von Berzelius für die Traubensäure angenommen ist.

übernahm es, einige Versuche über diesen Gegenstand, zunächst zur ohngefähren Ermittelung der Kosten, anzustellen. In wie weit es gelang, durch Versuche im Kleinen einen Anhaltepunct in Bezug auf letztern Umstand zu erhalten und welchen unerwarteten Erscheinungen Hr. Lampe bei diesen sorgfältig angestellten Versuchen begegnete, wird sich aus folgendem Auszuge des von Hrn. Lampe über seine Versuche an das Directorium der Leipzig-Dresdener Eisenbahn abgestatteten Berichtes ergeben, dessen Veröffentlichung der Hr. Verfasser auf meine Bitte gestattete.

Der Vorschrift zufolge löste ich 1 Pfund ätzenden Quecksilbersublimat in $6\frac{1}{4}$ Gallonen warmen Wassers auf, wonach sich, da die Gallone zu 8 Pfund angenommen wurde, das Verhältniss des Sublimats zum Wasser herausstellte wie

1 Pfund zu 50 Pfund.

Ich liess mir hierauf 8 Stück 4 Ellen lange möglichst glatt bearbeitete Stücken von Langschwellen, wie sie auf der Bahnstrecke von hier nach Althen benutzt werden (im Querschnitte 9 Zoll hoch, 6 Zoll breit), fertigen, und zwar 4 Stück von möglichst astfreiem Eichen-, 4 Stück von reinem Kiefern-Holze, und brachte dieselben paarweise je 12 Stunden, 24 Stunden und 48 Stunden lang wagerecht unter die oberwähnte Solution.

Ich setzte die beiden Holzarten dem Eindringen der Feuchtigkeit aus dem Grunde längere und kürzere Zeit aus, um später auf chemischem Wege untersuchen zu können, wie lange sie liegen müssten, um bis auf den Kern vom Quecksilber durchdrungen zu sein.

Um aber die Kosten der Operation zu ermitteln, schien mir nichts als eine genaue Kenntniss nöthig zu sein, wie viel Solution in der ebenberührten genügenden Zeit vom Eichenholze, wie viel vom Kiefernholze verschluckt werde.

Es ergab sich hiernach folgendes Resultat:

Holzarten.	Gewicht vor dem Einlegen.	Zeit des Liegens.	Gewicht nach dem Einlegen.	Differenz, d. h. angezogene Solution.
weiches hartes	$42\frac{1}{2}$ Pfd. $59\frac{1}{4}$ „	12 Stunden.	$44\frac{1}{2}$ Pfd. 58 „	2 Pfd. $\frac{3}{4}$ „
weiches hartes	$33\frac{1}{8}$ Pfd. $59\frac{3}{4}$ „	24 Stunden.	$34\frac{5}{8}$ Pfd. $60\frac{3}{8}$ „	$1\frac{1}{2}$ Pfd. $\frac{5}{8}$ „
weiches hartes	$41\frac{3}{8}$ Pfd. 58 Pf. 2 Lth.	48 Stunden.	$43\frac{1}{2}$ Pfd. 59 Pf. 2 Lth.	$2\frac{1}{8}$ Pfd. 1 „
weiches hartes	$45\frac{1}{4}$ Pfd. $96\frac{1}{4}$ „	48 Stunden.	$45\frac{7}{8}$ Pfd. $102\frac{1}{4}$ „	$\frac{5}{8}$ Pfd. 1 „

Ich war überrascht, zu sehen, dass das Holz auf sehr unregelmässige Art die Lösung einsaugt, dass es beim ersten Versuche in 12 Stunden mehr als beim zweiten in 24 Stunden, dass das weiche Holz beim dritten Versuche dreimal mehr als beim vierten, das harte dagegen umgekehrt beim vierten dreimal mehr als sonst von der Flüssigkeit angezogen hatte.

Ich glaubte, es müsse irgend ein Versehen stattgefunden haben, und schritt daher zu einem neuen Versuche.

Um das Eindringen der Wassertheilchen im Allgemeinen zu erleichtern, insbesondere aber das Quecksilber besser in die der Länge des Holzes nach laufenden Saftröhrchen zu bringen und das Niedersetzen des gelösten Quecksilbers zu hindern, liess ich mir einen hohen wasserdichten Kasten machen, in welchem ich das Holz aufstellte, so dass es vollkommen mit der Flüssigkeit bedeckt war, liess die letztere öfter umrühren, auch am untern Ende fortwährend mittelst eines Hahnes langsam ablaufen, um sie von Neuem wieder aufzuschütten.

Fein gehobelte 4 Ellen lange Langschwellen gaben hierauf folgende Resultate:

Holzarten.	Gewicht vor dem Einlegen.	Zeit des Liegens.	Gewicht nach dem Einlegen.	Differenz oder Gewicht der angezogenen Flüssigkeit.
weiches hartes	63 P. 15 Lth. 119 P. 22 L.	12 Stunden.	$72\frac{1}{2}$ P. 2 L. 120 Pfd. $14\frac{1}{2}$ Lth.	9 Pfd. 3 Lth. $24\frac{1}{2}$ Lth.
weiches hartes	$77\frac{3}{8}$ Pfd. $120\frac{3}{4}$ "	24 Stunden.	$83\frac{1}{2}$ Pfd. $121\frac{1}{8}$ "	$6\frac{1}{8}$ Pfd. $\frac{3}{8}$ "
weiches hartes	65 Pf. 9 Lth. $128\frac{3}{8}$ Pfd.	48 Stunden.	80 Pf. 11 L. $129\frac{3}{4}$ Pfd.	15 Pf. 2 Lth. $1\frac{3}{8}$ Pfd.
weiches hartes	$53\frac{1}{4}$ Pfd. 114 Pf. 6 L.	96 Stunden.	55 Pf. 1 Lth. $115\frac{1}{2}$ Pfd.	$1\frac{3}{4}$ Pf. 1 Lth. 1 Pf. 10 Lth.

Da ich diese Versuche mit der grössten Genauigkeit vorgenommen, so stellte sich mir die Gewissheit klar vor Augen, dass die Eigenthümlichkeit nicht allein der Holzarten, sondern eines jeden Stückes vom grössten Einfluss auf das Einsaugen von Flüssigkeit und dass es daher unmöglich sei, durch kleine Versuche auch nur einen oberflächlichen Ueberblick über die Kosten des Kyanisirens zu erlangen.

Producte; aus ihnen kann die Säure nur durch Bindung an eine Base u. s. w. nach der bekannten Methode erhalten werden.

XLII.

Ueber die Auflöslichkeit des Quecksilberoxydes in Wasser.

Im zwei und vierzigsten Bande (S. 459) von Poggendorff's Annalen theilt Marchand einige Versuche mit, welche die Auflöslichkeit des Quecksilberoxydes in Wasser beweisen sollen. Wenn man eine Einwendung gegen die vollkommene Evidenz dieser Versuche machen wollte, so könnte diese allerdings daher genommen werden, dass er zu seiner Untersuchung keinen *Mercurius praecipitatus per se* anwendete, welcher, beiläufig bemerkt, nach den Nachrichten des Herrn H. Rose noch in der Apotheker-Halle zu London, unter der Aufsicht des Hrn. Hennel, wohl dem einzigen Orte auf der Erde, bereitet wird. Hr. F. Boudet hat diese Lücke ausgefüllt *), indem er, um einen jeden Zweifel zu entfernen, *Praecipitatus per se*, welcher von dem Hrn. Deyeux dargestellt worden war und sich noch in dem Kolben befand, in welchem man ihn bereitet hatte, in dieser Hinsicht untersuchte. Die fein gepulverte Substanz wurde mit kaltem Wasser geschüttelt bei 10° C. Die abfiltrirte Flüssigkeit färbte Veilchensyrup unzweifelhaft grün, wurde aber von Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert. Kochendes Wasser hingegen löste so viel davon auf, dass Veilchensyrup davon stark grün gefärbt und rothes Lackmuspapier gebläuet, es selbst aber durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz gefällt wurde. Es ist daher erwiesen, dass das völlig reine Quecksilberoxyd in Wasser ein wenig auflöslich ist.

*) *Journal de Pharmacie*, T. XXIV. p. 253.

XLIII.
Chemische Notizen.

Von

A. Werner.

1) *Krystalllicht.* Werden feuchte Krystalle des salpetersauren Baryts mit Heftigkeit gegen einander geworfen, so bemerkt man eine sehr schöne Feuererscheinung in zahllosen Funken von weisser Farbe. Trockne Krystalle erzeugen dieselbe in einem kaum bemerkbaren Grade.

2) *Zur Reduction der Metalle mit Kalium.* Da bei Reduction der Oxyde mit Kalium letzteres in einer erhitzten Röhre geschmolzen und mittelst eines Eisendrahtes mit der zu reducirenden Masse gemischt werden muss, diese Operation aber keineswegs ganz gefahrlos ist, indem durch die starke Reibung leicht eine Entzündung entstehen kann, so bediene ich mich mit Vortheil eines Amalgams aus Kalium und Natrium, wozu $^1/_6$ bis $^1/_8$ des letzteren mit dem ersteren unter erhitztem Steinöle zusammengeschmolzen worden. Diese Verbindung wird vor dem Gebrauche durch gelindes Pressen zwischen Fliesspapier vom Steinöle getrennt und in einem kleinen Mörser mit der zu reducirenden Substanz gemischt, was sehr schnell und höchst vollkommen geschieht und in seiner Anwendung dem Zwecke vollkommen entspricht.

XLIV.
Versuche über Ausführung und Kosten von Kyan's Methode, durch Quecksilber-Sublimat das Holz gegen Fäulniss zu schützen.

Bei dem Baue der Leipzig-Dresdener Eisenbahn, deren Oberbau theilweise nach dem amerikanischen Systeme aus hölzernen auf Querschwellen befestigten Langschwellen mit aufgenagelten Eisenschienen hergestellt ist, kam es in Frage, ob es nicht zweckmässig sein werde, die Langschwellen des Oberbaues nach Kyan's vielbesprochener Methode durch Tränken mit einer Auflösung von Quecksilbersublimat gegen Fäulniss zu schützen? Ein Mitglied des Directorii, Hr. Stadtrath C. Lampe,

übernahm es, einige Versuche über diesen Gegenstand, zunächst zur ohngefähren Ermittelung der Kosten, anzustellen. In wie weit es gelang, durch Versuche im Kleinen einen Anhaltepunct in Bezug auf letztern Umstand zu erhalten und welchen unerwarteten Erscheinungen Hr. Lampe bei diesen sorgfältig angestellten Versuchen begegnete, wird sich aus folgendem Auszuge des von Hrn. Lampe über seine Versuche an das Directorium der Leipzig-Dresdener Eisenbahn abgestatteten Berichtes ergeben, dessen Veröffentlichung der Hr. Verfasser auf meine Bitte gestattete.

Der Vorschrift zufolge löste ich 1 Pfund ätzenden Quecksilbersublimat in 6¼ Gallonen warmen Wassers auf, wonach sich, da die Gallone zu 8 Pfund angenommen wurde, das Verhältniss des Sublimats zum Wasser herausstellte wie

1 Pfund zu 50 Pfund.

Ich liess mir hierauf 8 Stück 4 Ellen lange möglichst glatt bearbeitete Stücken von Langschwellen, wie sie auf der Bahnstrecke von hier nach Althen benutzt werden (im Querschnitte 9 Zoll hoch, 6 Zoll breit), fertigen, und zwar 4 Stück von möglichst astfreiem Eichen-, 4 Stück von reinem Kiefern-Holze, und brachte dieselben paarweise je 12 Stunden, 24 Stunden und 48 Stunden lang wagerecht unter die oberwähnte Solution.

Ich setzte die beiden Holzarten dem Eindringen der Feuchtigkeit aus dem Grunde längere und kürzere Zeit aus, um später auf chemischem Wege untersuchen zu können, wie lange sie liegen müssten, um bis auf den Kern vom Quecksilber durchdrungen zu sein.

Um aber die Kosten der Operation zu ermitteln, schien mir nichts als eine genaue Kenntniss nöthig zu sein, wie viel Solution in der ebenberührten genügenden Zeit vom Eichenholze, wie viel vom Kiefernholze verschluckt werde.

Es ergab sich hiernach folgendes Resultat:

Holzarten.	Gewicht vor dem Einlegen.	Zeit des Liegens.	Gewicht nach dem Einlegen.	Differenz, d. h. angezogene Solution.
weiches hartes	42½ Pfd. 59¼ „	12 Stunden.	44½ Pfd. 58 „	2 Pfd. ¾ „
weiches hartes	33⅛ Pfd. 59¾ „	24 Stunden.	34⅝ Pfd. 60⅜ „	1½ Pfd. ⅝ „
weiches hartes	41⅜ Pfd. 58 Pf. 2 Lth.	48 Stunden.	43½ Pfd. 59 Pf. 2 Lth.	2⅛ Pfd. 1 „
weiches hartes	45¼ Pfd. 96¼ „	48 Stunden.	45⅞ Pfd. 102¼ „	⅝ Pfd. 1 „

Ich war überrascht, zu sehen, dass das Holz auf sehr unregelmässige Art die Lösung einsaugt, dass es beim ersten Versuche in 12 Stunden mehr als beim zweiten in 24 Stunden, dass das weiche Holz beim dritten Versuche dreimal mehr als beim vierten, das harte dagegen umgekehrt beim vierten dreimal mehr als sonst von der Flüssigkeit angezogen hatte.

Ich glaubte, es müsse irgend ein Versehen stattgefunden haben, und schritt daher zu einem neuen Versuche.

Um das Eindringen der Wassertheilchen im Allgemeinen zu erleichtern, insbesondere aber das Quecksilber besser in die der Länge des Holzes nach laufenden Saftröhrchen zu bringen und das Niedersetzen des gelösten Quecksilbers zu hindern, liess ich mir einen hohen wasserdichten Kasten machen, in welchem ich das Holz aufstellte, so dass es vollkommen mit der Flüssigkeit bedeckt war, liess die letztere öfter umrühren, auch am untern Ende fortwährend mittelst eines Hahnes langsam ablaufen, um sie von Neuem wieder aufzuschütten.

Fein gehobelte 4 Ellen lange Langschwellen gaben hierauf folgende Resultate:

Holzarten.	Gewicht vor dem Einlegen.	Zeit des Liegens.	Gewicht nach dem Einlegen.	Differenz oder Gewicht der angezogenen Flüssigkeit.
weiches hartes	63 P. 15 Lth. 119 P. 22 L.	12 Stunden.	$72\frac{1}{2}$ P. 2 L. 120 Pfd. $14\frac{1}{2}$ Lth.	9 Pfd. 3 Lth. $24\frac{1}{2}$ Lth.
weiches hartes	$77\frac{3}{8}$ Pfd. $120\frac{3}{4}$ „	24 Stunden.	$83\frac{1}{2}$ Pfd. $121\frac{1}{8}$ „	$6\frac{1}{8}$ Pfd. $\frac{3}{8}$ „
weiches hartes	65 Pf. 9 Lth. $128\frac{3}{8}$ Pfd.	48 Stunden.	80 Pf. 11 L. $129\frac{3}{4}$ Pfd.	15 Pf. 2 Lth. $1\frac{3}{8}$ Pfd.
weiches hartes	$53\frac{1}{4}$ Pfd. 114 Pf. 6 L.	96 Stunden.	55 Pf. 1 Lth. $115\frac{1}{2}$ Pfd.	$1\frac{3}{4}$ Pf. 1 Lth. 1 Pf. 10 Lth.

Da ich diese Versuche mit der grössten Genauigkeit vorgenommen, so stellte sich mir die Gewissheit klar vor Augen, dass die Eigenthümlichkeit nicht allein der Holzarten, sondern eines jeden Stückes vom grössten Einfluss auf das Einsaugen von Flüssigkeit und dass es daher unmöglich sei, durch kleine Versuche auch nur einen oberflächlichen Ueberblick über die Kosten des Kyanisirens zu erlangen.

Auf feuchtem Boden mag das Holz ein mehr lockeres Gewebe bekommen, ohne dass man diess bei oberflächlicher Untersuchung desselben zu unterscheiden im Stande wäre. Auch muss die grössere oder geringere Menge der für Feuchtigkeit undurchdringlichen Harztheilchen im Kiefernholze von Einfluss sein, endlich würde jedenfalls bei der Behandlung im Grossen bei nur grob abgehobeltem durch Luft und Sonne aufgerissenem Holze ein noch weit ungünstigeres Ergebniss zum Vorschein kommen.

Was die Kosten der Operation anlangt, so ist es bekannt, dass Quecksilber ein stets gesuchter, oft seltener Artikel ist, auf dessen Preis selbst bei grossen Quantitäten nur wenig abzudingen sein möchte. Auf eine Anfrage bei der anerkannt ersten Fabrik von Quecksilber-Präparaten, ob man grosse Quantitäten von vielleicht nicht ganz reinem Sublimat bedeutend billiger kaufen würde, erhielt ich zur Antwort, dass höchstens ein Nachlass von 1% gewährt werden könnte. Die Calculation würde sich folgendermaassen stellen:

Zu 1000 Gallonen oder 8000 Pfd. Wasser		
gehören 160 Pfd. Merc. sublim. à $36\frac{1}{2}$ gr. =	243 Rthlr.	8 gr.
ab 1% Vergütung	2 „	10 „
	240 Rthlr.	22 gr.
Arbeitslohn	9 „	2 „
8000 Pfd. Solution	250 Rthlr.	—
Pfd. 1	9 Pfg.	

Nehmen wir an, dass die Elle weiches Holz im Durchschnitt anziehen würde 3 Pfd. Solution, so würde sie zu kyanisiren kosten 2 gr. 3 pf. —

Beim harten Holze käme man mit der Hälfte, also 1 gr. $1\frac{1}{2}$ Pf. für die laufende Elle durch. —

Und so würde demzufolge die deutsche Meile à 16000 Ellen gerechnet zu kyanisiren kosten:

von weichem Holze	(2 Schwellen)	3000 Rthlr.
von hartem Holze	(desgl.)	1500 „

Diese Summen übersteigen wohl jedenfalls alle früher gehegten Erwartungen; so hoch sie aber sind, sind sie als ausreichend noch nicht einmal mit Gewissheit anzunehmen, da ich ohngeachtet aller angewandten Sorgfalt eigentlich nur zu der Ueberzeugung gekommen bin, dass die geringsten Ungleichheiten im Holze oder dessen innerer Beschaffenheit alle Calculatio-

nen zu Schanden machten, und dass daher die Annahme von 3 Pfund für d. 1 Elle Verlust vielleicht noch nicht ausreichen dürfte.

So weit die Mittheilung des Herrn C. Lampe. Derselbe hatte die Güte, mir Proben der kyanisirten Hölzer zuzustellen, und veranlasste mich, zu untersuchen, in wie fern dieselben durch das 1—4 tägige Liegen in der Sublimatlösung ganz oder theilweise von derselben durchdrungen sein möchten. In der That würde das Verfahren gewiss wenig versprechen, wenn das Eindringen des Sublimats nicht wenigstens bis zu einiger Tiefe erfolgte.

Zur Prüfung wählte ich ein sehr einfaches Verfahren. Ich tränkte nämlich die Querschnitte der mit der Lösung behandelten Hölzer mit Schwefelwasserstoffammoniak. Die Stellen, in welche der Sublimat eingedrungen war, färbten sich hierbei mehr oder weniger tief schwarz, während die übrige Holzmasse ihre Farbe behielt. Dieses Verfahren legte sofort vor Augen, dass das Quecksilbersalz nur in äusserst geringer Menge in das Holz eingedrungen war. Die harten Hölzer zeigten nur einen 2—3 Linien breiten schwarzen Rand. Das Innere war ganz unberührt geblieben, und nur wo das Holz feine Risse hatte, schwärzten sich die Umgebungen von diesen. Die weichen Hölzer zeigten ein etwas besseres Verhalten und der schwarze Rand war breiter, und hier und da erschienen Strahlen, mit der breiteren Basis vom Rande ausgehend und nach dem Kerne des Holzes zu verlaufend. Indessen war auch diess nur bei einigen Stücken der Fall, die meisten hatten blos einen schwarzen Rand. Hieraus ergiebt sich, dass die Lösung schon in den äussersten Schichten des Holzes ihren Sublimatgehalt an dasselbe abgegeben hatte und bloses Wasser in das Innere eingedrungen war.

Wie unvollständig diese Mittheilungen in mancher Beziehung auch sein mögen, so zeigen sie wenigstens, dass die Kyan'sche Methode in ihrer Ausführung Schwierigkeiten begegnet, von denen in den tausendfältig ohne Prüfung wiederholten Vorschriften und Anpreisungen derselben nirgends die Rede ist. Durch öftere Wiederholung des Tränkens der Hölzer mit der Sublimatlösung würde sich vielleicht eine vollständige Durchdringung bewirken lassen. Es ist aber klar, dass die Kosten dann jeden Vortheil überwiegen müssten. E.

XLV.

Zusammensetzung des Bleiamylates.

Aus einem Schreiben des Hrn. Payen an Hrn. Dumas.

(Compt. rend. VI. p. 750.)

Bleiamylate		1,025	0,907	0,894	0,988	
gaben	Oxyd	0,649	0,528	0,536	0,630	
	Kohle	0,178	0,180	0,167	0,178	
	Wasser	0,198	0,199	0,191	0,180.	
Die organische Substanz enthielt in 100 Theilen						Mittel.
	Kohlenstoff	47,34	47,49	46,64	47,48	47,23
	Wasserstoff	5,85	5,83	5,89	5,83	5,85
	Sauerstoff	46,81	46,68	47,47	46,69	46,91.

Die zur ersten Analyse angewandte Substanz war mit reiner Stärke dargestellt worden, welche ich mit dem Hundertfachen ihres Gewichts an kochendem Wasser behandelt und dann gänzlich, ohne vorher durch Filtration etwas zu trennen, mit Bleioxyd verbunden hatte.

Die drei folgenden Analysen wurden mit zwei anderen Amylaten mit einer filtrirten Amylumlösung dargestellt.

Die Temperatur der Austrocknung im ersten Versuche war 135° während dreier Stunden im trockenen leeren Raum. Bei den folgenden Versuchen war die Temperatur 170°. Die erste und dritte Analyse habe ich in Verbindung mit Hrn. Schmershall ausgeführt, die zweite hat Hr. Schmershall allein gemacht. Die Formel $C_{12} H_{18} O_9$ würde folgende Resultate geben:

			Berechn.	Gef.
C_{12}	. . .	9182 =	47,52	47.23.
H_{18}	. . .	1123 =	4,83	5,85.
O_9	. . .	900 =	46,65	46,91.

XLVI.

Bereitung von Zinnoxydul.

Nach Sandall (*Phil. Mag. Febr. 1838*) giebt folgendes Verfahren das reinste Zinnoxydul. Es wird Zinnchlorür durch Auflösung von Zinn in Salzsäure mit der Vorsicht bereitet, dass man einen grossen Ueberschuss an Metall anwendet. Die Auflösung wird dann mit einem Stücke Zinn, um die Bildung von Chlorid zu vermeiden, zur Trockne abgedampft. Nach Ent-

fernung des Zinns wird die Chlorverbindung gewogen und in einem Mörser mit ihrem Aequivalent oder etwas mehr an krystallisirtem kohlensauren Natron zusammengerieben. Die Mischung wird bald flüssig; man bringt sie dann in eine Abdampfschale und erhitzt sie auf dem Sandbade unter öfterem Umrühren, bis sie durchaus schwarz geworden ist. Sie wird dann mit siedendem Wasser gewaschen, filtrirt und bei gelinder Wärme auf dem Sandbade getrocknet. Das so bereitete Oxydul ist sehr schön blauschwarz oder schieferfarbig; es ist sehr leicht löslich in Salzsäure, und wenn es an der Luft bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, so fängt es Feuer und verbrennt zu Zinnoxyd.

XLVII.

Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem.

Aus dem der Redaction so eben zugekommenen *Extrait du Programme de la société hollandaise des sciences à Harlem pour l'année 1838*, ergiebt sich, dass keine der im vorigen Jahre ausgeschriebenen Preisfragen genügend beantwortet worden ist. Die Gesellschaft wiederholt daher für die folgenden Jahre mehrere der älteren Fragen und fügt denselben einige neue hinzu, die vor dem 1. Januar 1840 zu beantworten sind. Wir heben davon diejenigen aus, welche für den Chemiker ein specielles Interesse haben.

1) Unter die folgenreichsten Entdeckungen, welche vorzüglich ein neues Licht auf die Erscheinungen des lebenden Körpers zu werfen scheinen, gehört die einer neuen chemischen Wirkung, welche Berzelius *Katalyse* genannt hat. Die Gesellschaft verlangt, dass diese Wirkung in allen ihren Beziehungen studirt werde, dass man die Substanzen, welche dieselbe zeigen, unter sehr abgeänderten Umständen auf einander wirken lasse, dass man die Katalyse bei Körpern, an welchen sie noch nicht beobachtet worden, zu entdecken suche; dass man untersuche, ob sie in dem organischen Gewebe der Pflanzen und Thiere vorkommt, und dass man endlich, wenn diess der Fall sein sollte, untersuche, welche Folgerungen daraus

zur Erklärung der Erscheinungen im lebenden Körper gezogen werden können?

2) Weshalb ist in den Hohöfen die Anwendung der erhitzten Luft bei sehr hohen Temperaturen so vortheilhaft? Kann die erhitzte Luft mit Vortheil bei anderen Operationen angewandt werden, denen man das Eisen zu verschiedenem Behufe unterwirft, ausser denen, wo sie schon im Gebrauch ist? Kann endlich ihre Anwendung mit Vortheil die der kalten Luft bei der Fabrication anderer Substanzen, ausser dem Eisen, wo sie noch nicht angewandt worden ist, ersetzen?

Literatur.

Runge, das flache Lehmdach und der elastische Theerfirniss, nebst einer chem. Analyse des Steinkohlentheers. Berlin. 8 Gr.

Parkes, chemischer Katechismus. Nachträge zur dritten Auflage. Weimar. 12 Gr.

Kast, die Fabrication des Berlinerblaues. Quedlinb. 10 Gr.

Renaud, Fabrication des Schiesspulvers. Quedlinb. 16 Gr.

Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Uebersetzt von Wöhler. 3te Auflage. B. 8. Dresden. n. 2 Thlr. 12 Gr.

Juch, angewandte Chemie. Lief. 4. 12 Gr.

Geber, praktische Anweisung, den Runkelrübenzucker, Weizen- und Kartoffelstärke u. s. w. selbst zu fabriciren. Leipz. 12 Gr.

Otto, Dr. F. J., Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, enthaltend die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei, Hefenfabrication, Liqueurfabrication, Essigfabrication, Stärkefabrication, Stärkzuckerfabrication und Runkelrübenzuckerfabrication. Zum Gebrauche bei Vorlesungen über landwirthschaftliche Gewerbe und zum Selbstunterrichte für Landwirthe, Cameralisten und Techniker. Mit fünf Kupfertafeln. Braunschweig bei Vieweg und Sohn. 1838.

Wöhler, Dr. F., Grundriss der Chemie. Unorganische Chemie. Fünfte Auflage. Berlin bei Duncker und Humblot. 1838.

Theoretisch-praktische Anleitung zur Bereitung und technischen Benutzung des Neusilbers u. s. w. Von F. Auberlen, Silberarbeiter und Neusilberfabricant. Mit Abbildungen. Ulm 1838. Ebnersche Buchhandlung.

Druckfehleranzeige.

In Heft 10 (14. Bandes 2. Heft) p. 104. Z. 24. l. Camphen statt Campher.

XLVIII.

ᵉer das Verhalten des Phosphors, Chlors, Jods und Arsens zu den fetten Oelen.

Von

Hugo Reinsch. *)

ᵉ Untersuchung der Verbindungen des Schwefels mit den ᵉn Oelen (m. s. dieses Journal Band 13. S. 136) veranᵉte mich, auch das Verhalten der anderen dem Schwefel ᵉstehenden Stoffe, nämlich des Phosphors, Chlors, Jods, ᵉens und des dem Arsen verwandten Antimons zu untersuchen; ᵉal die Kenntniss darüber noch sehr beschränkt ist und sich nur auf allgemeine Angaben gründet, welche sogar Unᵉtigkeiten enthalten. Wenn nun auch durch diese Versuche ᵉe neuen Verbindungen, wie die des Schwefelwasserstoffes ᵉdem Pyrofettäther, entdeckt worden sind, so dienen sie doch ᵉ, das Verhältniss der fetten Oele zu den erwähnten Stofᵉeinigermaassen zu erhellen.

Phosphor und fette Oele.

Ein Theil Phosphor wurde mit 4 Theilen Leinöl in einem ᵉchen, welches mit einer Gasentbindungsröhre versehen, erᵉ. Sobald die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch Hitze ausgetrieben war, entwickelten sich keine Gasblasen ᵉr; es entwichen zuerst Wasserdämpfe, hierauf folgte der ᵉnthümliche, die Augen reizende Dampf der brenzlichen ᵉsäure. Die Farbe des Phosphors änderte sich, sobald die ᵉperatur bis zum Kochen des Oeles gestiegen war, und ᵉle schön carmoisinroth. Es destillirte Phosphor und brenzᵉ Oelsäure über, indem sich nur sehr wenig Gas entwikᵉ, welches sich aber nicht an der Luft entzündete, also kein ᵉphorwasserstoffgas zu sein schien, ob es gleich nach Phosᵉroch; angezündet, verbrannte es mit blauer Flamme; es

*) In einigen früheren Abhandlungen, in diesem Journale sowohl ᵉn Buchner's Repertor. d. Pharm., ist der Name des Herrn unrichtig (Reimsch statt Reinsch) gedruckt. d. H.

war wahrscheinlich Kohlenwasserstoffgas, welches immer entsteht, so lange das Oel noch nicht ins heftigste Kochen gekommen ist; sobald aber letzteres geschieht entwickelt sich sogleich Oelgas.

Die Ursache, warum hierbei kein Phosphorwasserstoffgas entsteht, mag eines Theils in der geringen Verwandtschaft des Phosphors zum Wasserstoffe liegen, so dass das Oel nicht auf ähnliche Weise wie mit Schwefel zersetzt wird, da die Oelsäure mit dem Phosphoroxyd keine ähnliche Verbindung einzugehen vermag wie mit dem Schwefeloxyd; andern Theils aber vorzüglich darin, dass die Temperatur des kochenden Oeles für die Bildung des Phosphorwasserstoffgases zu hoch ist, so dass, wenn auch eine solche Verbindung vor sich gehen sollte, diese sogleich wieder zersetzt würde, da bekanntlich jenes Gas durch Erhitzen in Phosphor und Wasserstoffgas zerfällt. Da ich kein weiteres Resultat wahrnehmen konnte, so unterbrach ich den Process; der Phosphor war gegen das Ende der Erhitzung dunkelrother und zäher geworden. Ich goss das Oel von dem rothen Phosphor ab; aus dem Oele setzten sich Phosphortröpfchen nieder; nach völliger Erkaltung hatte sich eine bedeutende Menge Phosphor in flockigen weissen krystallinischen Häufchen abgesetzt; das Oel reagirte stark sauer, stiess dicke weisse Dämpfe an der Luft aus; etwas davon, in Wasser getropft, wurde emulsionsartig und es entstand ein ganz eigenthümlicher, gurkenähnlicher Geruch. Die rothe Masse entzündete sich weit langsamer als Phosphor, indem man sie anhaltend auf rauhem Papier reiben konnte, ohne dadurch entzündet zu werden. Für sich in einem Retörtchen erhitzt, entzündete sie sich; es destillirte Phosphor über; im Halse der Retorte setzte sich ein gelbbraunes Pulver an, welches sich, sobald es an die Luft kam, freiwillig entzündete; auf dem Boden des Gefässes blieb etwas rothes Phosphoroxyd zurück. Die übrig gebliebene rothe Phosphormasse und das Oel wurden abermals in einem schicklichen Gefässe erhitzt; als die Temperatur bis zum heftigen Kochen des Oeles vermehrt worden war, wurden die Dämpfe in der Vorlage nicht alle condensirt und entzündeten sich freiwillig an der Luft, indem sie mit einer am Grunde grünlich leuchtenden, aber stark russenden Flamme verbrannten; diese Selbstentzündung scheint aber keinesweges entste-

hendem Phosphorwasserstoffgase zuzuschreiben zu sein, sondern der in Dämpfen verflüchtigte Phosphor entzündete sich an der Luft, wodurch auch die Oeldämpfe angezündet wurden.

Nachdem die Hitze bis zum Zusammenschmelzen des Kolbenbodens verstärkt worden war, blieb eine glänzende Kohle zurück, welche Phosphor enthielt und aus der sich mittelst Wasser etwas Phosphorsäure ausziehen liess.

Gleiche Theile Phosphor und Rindstalg wurden mit einander erhitzt; der Phosphor wurde, nachdem der Talg eine Weile gekocht hatte, roth; es destillirten die gewöhnlichen Producte bei der Destillation des Talgs über, indem sich dabei fast gar kein Gas entwickelte. Als die Hitze sehr hoch gestiegen war, entzündeten sich die Dämpfe nicht freiwillig, wie beim Leinöl; eine phosphorhaltige Kohle blieb zurück.

Ergebniss.

1) Der Phosphor geht mit den Oelen keine ähnliche Verbindung wie der Schwefel ein, sondern destillirt fast unverändert über.

2) Er wird durch Kochen mit Oel, ähnlich dem Schwefel, aber nur in sehr geringer Menge, in rothes Oxyd verwandelt.

3) Er theilt mit dem Schwefel das gleiche Verhalten, aus der kochend bereiteten Auflösung des Oeles sich in krystallinischem Zustande auszuscheiden, was merkwürdig ist, da dieser Stoff ausserdem keine grosse Neigung zur Krystallisation zeigt.

4) Bildet sich beim Kochen des Phosphors mit den Oelen kein Phosphorwasserstoffgas.

5) Hält die zurückbleibende Kohle immer einen Theil Phosphor hartnäckig zurück.

Chlor und fette Oele.

Als ich einmal bei der Chlorgasentwicklung auf die Mischung in dem Kolben, um das Uebersteigen der Masse zu verhindern, etwas Mandelöl gegossen hatte, fand ich, nachdem die Operation beendigt war, die Wände des Kolbens mit einem weissen Ueberzug bekleidet. Nachdem ich denselben abgelöst und mit heissem Wasser wohl ausgewaschen hatte, besass er eine grosse Zähigkeit, so dass er sich in lange seidenglänzende Fäden ausziehen liess; nach völliger Erkaltung war er sehr spröde, hatte einen glasartigen Bruch, zwischen den Fingern

liess er sich nach und nach erweichen und kneten wie Wachs, welchem er überhaupt, bis auf die ausgezeichnete Zähigkeit, sehr ähnlich war; man könnte ihn deshalb Chlorwachs nennen. Er besass übrigens weder Geschmack noch Geruch; im Wasser sank er unter, war also specifisch schwerer als dieses. Wenn er einige Zeit geschmolzen worden war, um ihn von allem anhängenden Wasser zu befreien, und hierauf um einen Baumwollendocht gewickelt wurde, so war er nur schwer zu entzünden, brannte dann mit einer an der Basis grünlichen Flamme, welche aber durch die sich zugleich entwickelnden salzsauren Dämpfe bald wieder verlöscht wurde. In kaltem Weingeist von 75 p. C. ist das Chlorwachs fast unlöslich, etwas mehr in kochendem; die kochend bereitete Lösung wird nach dem Erkalten wieder trübe und setzt weisse Flöckchen ab; in Aether ist es in grosser Menge vollkommen löslich, eben so in fetten und ätherischen Oelen; auch in kochendem Wasser scheint es einigermaassen auflöslich zu sein; man kann es mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kochen, oder mit Ammoniakliquor digeriren, ohne dass es merklich verändert würde; Kali und Ammoniak nehmen aber dabei bedeutend viel Salzsäure auf. Von ätzendem Kaliliquor wird es mit Hinterlassung einer gelblich-braunen schmierigen Materie ziemlich leicht verseift; wird diese Seifenlösung mit Schwefelsäure nicht vollkommen gesättigt, so entsteht eine weisse milchige Trübung, welche sich nach einigen Tagen zu krystallinischen Gruppen zusammensetzt und wahrscheinlich ein 2fachsaures Kalisalz mit der Chlorwachssäure ist; übersättigt man hingegen die Seife sogleich mit Schwefelsäure, so scheiden sich zusammenbackende gelbe Flocken aus, welche ein klebendes ziemlich weiches Harz bilden.

Kochende Salpetersäure scheint nicht darauf zu wirken; es wird kaum etwas salpetrige Säure entwickelt, und nachdem man das Wachs wieder in kochendem Wasser umgeschmolzen hat, erscheint es unverändert.

Wird es mit englischer Schwefelsäure übergossen und ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab darüber gehalten, so entwickeln sich keine Dämpfe von Salmiak; sobald man aber die Mischung erwärmt, entwickelt sich Salzsäure in grosser Menge, die Schwefelsäure wird gelblich und später braun gefärbt;

trennt man das Wachs wieder von der Säure, so erscheint es schwach braun gefärbt; durch Umschmelzen in kochendem Wasser wird es in seinen ersten Zustand zurückgeführt.

Erhitzt man das Chlorwachs für sich in einem Retörtchen, so schmilzt es sehr leicht, fängt an zu kochen, wird schnell schwarz, es entwickeln sich weisse Dämpfe von Salzsäure in grosser Menge und eine eigenthümlich riechende, chlorhaltige, brenzliche Fettsäure destillirt nebst etwas Wasser über; es entwickelt sich Oelgas, welches mit grünlich-glänzender Flamme verbrennt, und zuletzt bleibt eine geringe Menge glänzender chlorhaltiger Kohle zurück.

In was für einen Körper das Oel durch die Einwirkung des Chlors verwandelt werde, ist vor der Hand nicht genau zu bestimmen, da letzteres dem neuen Körper nicht ohne dessen Veränderung zu entziehen ist; wenigstens wird hierbei weder Oel- noch Stearinsäure gebildet, denn in diesem Falle müsste man ja durch Verseifung des Chlorwachses und Uebersättigung mit Schwefelsäure diese Säuren erhalten, während man einen eigenthümlichen harzartigen Stoff, welchen man Oelharz (*Oleoresin*) nennen könnte, erhält. Das Chlor scheint hierbei auf Kosten des Wassers in Salzsäure und das Oel durch Aufnahme des frei werdenden Sauerstoffes in eine sauerstoffreiche wachsartige Substanz verwandelt zu werden, welche sich mit der Salzsäure zu Chlorwachs verbindet.

Ich schlug verschiedene Wege ein, um diesen Körper in grösserer Menge zur Untersuchung zu bereiten, welche alle erfolglos waren, und selbst, nachdem ich den Versuch genau wie das erstemal zu wiederholen glaubte, gelang mir es nicht, dieselbe Substanz zu gewinnen, sondern ich erhielt nur eine schmierige zähe Masse. Endlich bemerkte ich, dass der Fehler darin lag, dass ich stets zu viel Oel anwendete. Meine Chlormischung bestand nämlich immer aus 2 Unzen Kochsalz, $1\frac{1}{2}$ Unzen Braunstein, $1\frac{3}{4}$ Unzen Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt war; goss ich nun $\frac{1}{2}$ Unze Mandelöl auf die Mischung, so schien im Anfange die Einwirkung des Chlors auf das Oel sehr gering zu sein, da der grössere Theil des Oeles zusammenhängende Kugeln bildete, welche dem Gase nur wenig Oberfläche zur Einwirkug darboten; sobald aber das Gas eine Zeit lang das Oel durch-

strichen hat, so fängt es an zu schäumen wie Seife und steigt gern über; wenn aber die Gasentwicklung beendigt ist, so ist das Oel nur in eine schmierige Masse verwandelt worden. Nimmt man auf dieselbe Chlormischung $1\frac{1}{2}$ Drachmen Mandelöl, so erhält man eine zähe pflasterähnliche Masse, und werden endlich nur 2 Scrupel genommen, so erhält man das feste Wachs, dessen Gewicht gewöhnlich um $\frac{1}{3}$ grösser ist als das des angewandten Oeles; dabei ist noch zu bemerken, dass man keinen zu engen Kolben nehmen darf, damit das Oel nur eine ganz dünne Schicht über der Flüssigkeit bilde; meine Entwicklungsgefässe hatten immer gegen 4 Zoll Durchmesser.

Uebrigens sind nicht alle Oele fähig, mit dem Chlor Wachs zu bilden; Rindstalg und Schweineschmalz bilden, auf dieselbe Weise behandelt, nur schmierige, Leinöl und Mohnöl zähe terpentinähnliche Massen; nächst Mandelöl gelingt es noch am besten mit Ricinusöl.

Lässt man Chlorgas in Oel streichen, so verbindet sich das Chlor in grosser Menge damit; dabei kann man deutlich die Bildung der Chlorverbindung beobachten, indem sich fortwährend von der oberen Oelschicht ein schwereres Oel nach dem Boden des Gefässes senkt; dabei erwärmt sich das Oel immer mehr, so dass es zuletzt ins Kochen geräth; nach und nach wird es gelb und endlich braun, sehr zähe wie Copaivabalsam; es nimmt einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch an. Destillirt man dieses Oel, so entwickelt sich sehr viel ölbildendes und salzsaures Gas, welches mit grünlicher Flamme verbrennt; ein grünlich-braunes Oel geht mit über, welches gegen das Ende der Destillation butterartig wird; eine glänzende chlorhaltige Kohle bleibt zurück. Lässt man hingegen das Chlorgas in Oel streichen, welches man beständig abkühlt, so wird das Oel im Anfange ganz entfärbt, später etwas gelblich.

Wird Chlorgas in Wasser geleitet, auf welchem eine dünne Oelschicht schwimmt, so wird das Oel schnell und vollkommen entfärbt; es wird immer schwerer und senkt sich zu Boden; erhitzt man nun das Wasser, so steigt das Oel wieder in die Höhe, und wenn man die Operation lange genug fortsetzt und nur wenig Oel genommen hat, so entsteht zuletzt Chlorwachs; daraus geht hervor, dass zur Bildung dieses Körpers Wasser

nothwendig sei; die erhöhte Temperatur ist zur Flüssighaltung des Oeles nöthig.

Erhitzt man Leinöl in einem tubulirten Retörtchen zum Kochen und lässt Chlorgas auf das Oel strömen, so verbindet sich das Gas unter starkem Aufschäumen mit demselben; dabei wird es schnell schwarz; es entwickelt sich sehr viel salzsaures Gas und Oelgas und ein grünlich-braunes Oel von eigenthümlichem Geruch destillirt über; eine chlorhaltige Kohle bleibt zurück. Lässt man die sich entwickelnden Gase in Wasser streichen und sättigt dieses hierauf mit Natron, so erhält man nur Kochsalz. Die Salzsäure scheint sich demnach nicht mit dem Pyrofettäther zu einer constanten Verbindung verbinden zu können, da, wenn auch wirklich eine solche möglich wäre, diese durch die grosse Verwandtschaft des Wassers zur Salzsäure sogleich wieder aufgehoben würde.

Jod und fette Oele.

Die Einwirkung des Jods auf die fetten Oele ist weit geringer als die des Chlors; die Erscheinungen bei ihrer Verbindung sind übrigens fast ganz dieselben wie mit Chlor. Das Jod löst sich in den Oelen in grosser Menge auf, wobei diese braun und zäher werden.

Ein Theil Jod wurde mit 3 Theilen Leinöl zum Kochen erhitzt; dabei verflüchtigte sich im Anfange etwas Jod, hierauf destillirte brenzliches vom Jod braun gefärbtes Oel über; zu gleicher Zeit bildeten sich dicke weisse Nebel von Hydriodsäure, später ging ein dicklicheres gelbes Oel über; eine jodhaltige Kohle blieb zurück. Die Zersetzung geht also ganz wie beim Chlor vor sich; es bildet sich Jodwasserstoffgas auf Kosten des Oeles und ein Theil Jod wird unzersetzt verflüchtigt.

Drei Theile Jod, ein Theil Mandelöl wurden mit 6 Theilen Wasser in einem Kölbchen gekocht; es destillirte der grössere Theil des Jods unverändert ab; das Wasser wurde einmal ganz braun gefärbt, indem die entstehende Hydriodsäure Jod auflöste; durch fortgesetztes Kochen wurde jedoch alles Jod wieder aus dem Wasser vertrieben. Nach dem Erkalten war das Oel zu Boden gesunken, braun geworden; es hatten sich zähere Klümpchen in demselben gebildet, die wahrscheinlich eine ähnliche

Verbindung wie die des Mandelöls mit dem Chlor (Salzsäure) sind.

Arsenik und fette Oele.

In der 3. Auflage des *Lehrbuchs der Chemie von Berzelius*, B. III. S. 72 heisst es: „wird Arsenik mit fetten Oelen gekocht, so erhält man eine dunkle pflasterähnliche Masse, die einen unangenehmen Geruch verbreitet.“ Diese Stelle liess mich vermuthen, dass das Arsen eine ähnliche Verbindung mit den fetten Oelen eingehe wie der Schwefel und dass bei der Zersetzung dieser Masse vielleicht Arsenwasserstoffgas entwikkelt werde. Ich stellte darüber folgende Versuche an.

a) Gleiche Theile höchst fein zerriebenes und vom Suboxyd möglichst befreites Arsen und Rübsamenöl wurden in einer Retorte nach und nach erwärmt und einige Zeit bei geringer Hitze digerirt; hierauf wurde die Wärme bis zum Kochen des Oeles vermehrt; der Retortenhals mündete in eine mit Wasser gefüllte Glasschale, um das sich entwickelnde Gas auffangen zu können. Als das Oel einige Zeit aufgewallt hatte, bemerkte ich, dass die sich entwickelnde Gasart vom Wasser absorbirt wurde, welches wahrscheinlich Wassergas war; in dem Moment aber, wo das Oel entwässert war, entstand ein leerer Raum in der Retorte, da das Oel selbst noch nicht ins Kochen gekommen, und es wurde etwas Wasser in dieselbe gezogen, wodurch eine heftige Explosion entstand; da ich mich zum Glücke gerade gebückt hatte, um die Entwicklung des Gases zu beobachten, so wurde ich von dem kochenden Oele und den Glassplittern nicht getroffen, welche hoch in die Luft geschleudert wurden; ein anderer Theil des Oeles entzündete sich sogleich und verbrannte mit röthlicher Flamme; nach der Verglühung der Kohlen war der kleine Windofen mit einem feinen spinnwebartigen Gewebe von arseniger Säure überkleidet, während in der Nähe des Rostes die schönsten Octaëder von arseniger Säure angeschossen waren. Dieser Gefahr kann man sich übrigens leicht überheben, wenn man mit der Gasauffangung bis zur Entwicklung der Oeldämpfe wartet. Ich wiederholte nun die Operation mit grösserer Vorsicht; es entwickelte sich im Anfange der Destillation etwas Kohlenwasserstoffgas, später Oelgas; zu gleicher Zeit destillirte brenzliche Fettsäure mit über, das Oel kochte dabei ganz ruhig und schien

keine Einwirkung auf das Arsen auszuüben. Weder in den Gasarten noch in dem überdestillirten Oele konnte Arsen gefunden werden; erstere wurden nach der Methode von Marsh, indem ich das aus einer feinen Spitze strömende Gas anzündete und ein Porcellanstück an die Flamme hielt, untersucht; es wurde keine Spur von metallischem Anflug bemerkt, eben so wenig reagirte Chlorgas und Sublimatlösung darauf.

Nach Erkaltung des Apparates war das in demselben zurückgebliebene Oel salbenartig, hatte eine graue Farbe, besass durchaus keinen andern Geruch als den die Oele besitzen, wenn sie bis zur Zersetzung erhitzt werden. Um nun zu erfahren, ob in dem Oele Arsen aufgelöst sei, erhitzte ich es nochmals bis zum Kochpuncte und filtrirte es hierauf durch ein doppeltes Filtrum; es lief ein vollkommen klares gelbes Oel durch, welches nach der Erkaltung gelieferte; es besass einen etwas widerlichen brenzlichen Geruch und Geschmack. Ein Theil desselben wurde einige Zeit mit Wasser gekocht; das abfiltrirte Wasser wurde vom Schwefelwasserstoffgas gelb gefärbt; wurde das Wasser zuvor mit Salzsäure angesäuert, so fielen bald Flocken von Schwefelarsen nieder. Ein Theil des Oeles, mit Wasser und etwas Salpetersalzsäure gekocht, hierauf mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, gab ein etwas reichlicheres Präcipitat von Schwefelarsen; aus 100 Theilen Oel wurden 0,5 Schwefelarsen, welches 0,395 arseniger Säure oder 0,311 metallischem Arsen entspricht, erhalten. Das Arsenik scheint also nicht, wie Einige vermuthet haben (s. *Buchner's Repertorium f. d. Pharmacie*, B. 59. S. 290), für sich in den fetten Oelen löslich zu sein, sondern bei der Kochung mit dem Oele wird es zum Theil in arsenige Säure verwandelt, welche man mittelst angesäuertem Wasser dem Oele vollständig entziehen kann.

Das mit dem Arsen in der Retorte zurückgebliebene Oel erhitzte sich abermals, es ging ein grünliches butterartiges Oel über, später bei Glühung der Retorte sublimirte Arsenik. Ein grosser Theil des Arsens war mit der Oelkohle als eine graue Masse auf dem Boden sitzen geblieben, diese Masse war mit einem dendritenartigen Ueberzuge von metallischem Arsen von ausgezeichnetem Glanze bekleidet, auch fanden sich kleine Körn-

chen von Arsen in der Masse, die also doch durch Zusammenschmelzung des Metalls entstanden zu sein scheinen.

Gleiche Theile Mandelöl und Arsen wurden in einer Porcellanschale einige Stunden lang in einer der Oelkochhitze nahekommenden Temperatur erhalten und dabei öfters umgerührt, um zu bemerken, ob vielleicht bei Mitwirkung der Luft jene pflasterähnliche Verbindung hervorgebracht werden könne. In dem Oele stiegen Blasen auf, welche beim Zerplatzen die Oberfläche mit einer Regenbogenhaut überzogen, was aber nur davon herkam, dass fein zertheiltes Arsen im Augenblicke der Berührung mit der Luft oxydirt wurde. Das Oel wurde zum Kochen erhitzt und ungefähr eine Viertelstunde darin erhalten, hierauf wurde es kochendheiss filtrirt, es lief fast farblos durch das Filtrum, hatte wenig an Consistenz zugenommen und besass einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch, nach dem Erkalten wurde es trübe und arsenige Säure schied sich als feines Pulver aus. Mit salpetersalzsäurehaltigem Wasser gekocht und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, ergab sich ein reichlicher Arsengehalt.

Die Resultate, welche aus dieser Untersuchung hervorgehen, sind:

1) Arsenik ist nicht wie Schwefel und Phosphor in den fetten Oelen für sich löslich, es wird aber durch Kochen mit Oelen in geringer Menge oxydirt und als arsenige Säure in diesen aufgelöst.

2) Durch Erhitzung von Oelen und Arsen wird kein Arsenwasserstoffgas gebildet, da wahrscheinlich die Temperatur zu hoch ist, so dass, falls noch Arsenwasserstoffgas gebildet, dieses sogleich wieder zersetzt würde.

3) Das Arsenik bildet mit den fetten Oelen keine pflasterähnliche Verbindung; was man dafür angesehen, war wahrscheinlich nur eine mechanische Mengung von Arsen mit einem durch das Kochen verdickten und zähe gewordenen Oele.

Antimon mit fetten Oelen.

Die Versuche mit Antimon und Oelen wurden ganz auf dieselbe Weise wie mit dem Arsen vorgenommen; dabei wurde weder Antimonwasserstoffgas noch eine Verbindung von Antimon mit Oel bewerkstelligt. In dem mit dem Antimon ge-

kochten Oele liessen sich durch Auskochung mit Wasser keine Spuren von Antimon mittelst Schwefelwasserstoff entdecken; als ich aber das Oel mit salpetersalzsäurehaltigem Wasser gekocht hatte und Schwefelwasserstoffgas durchstreichen liess, erhielt ich einen reichlichen schwarzbraunen Niederschlag; bei näherer Untersuchung fand ich, dass mein Antimon etwas bleihaltig sei; das Oel hatte demnach im Kochen das Blei oxydirt und aufgelöst, welche Lösung zum Theil durch den galvanischen Gegensatz beider Metalle begünstigt worden zu sein scheint.

Das Blei wurde nun aus dem mit dem Oele gekochten sauren Wasser zuerst mit Schwefelsäure gefällt und dieses hierauf wieder mit Schwefelwasserstoff untersucht; es ergab sich keine Spur Antimongehalt. Das Antimon unterscheidet sich demnach dadurch von dem Arsenik, dass es durch kochende Oele nicht oxydirt wird.

Anmerkung. Um das Antimon auf Blei zu prüfen, kann man sich mit Vortheil der Essigsäure bedienen; wird das fein zerriebene Metall einige Stunden mit concentrirtem Essig digerirt, so entzieht dieser dem Antimon den grössten Theil des Bleies, ohne nur eine Spur des ersteren aufzulösen.

XLIX.

Ueber Bereitung von Kalium und Natrium.

Von

A. Werner.

Sehr wesentlich zur gelungenen Darstellung beider Metalle ist ein gutes Verhältniss zwischen Kohle und kohlensaurem Salze; sowohl zu viel als auch zu wenig der ersteren verursacht die grössten Nachtheile und oft das Misslingen der Arbeit. Nicht minder wichtig ist ein haltbarer feuerfester Beschlag des Reductionsgefässes so wie noch einiges Andere, bei dessen Befolgung ich immer eine leichte gefahrlose Arbeit hatte und eine reichliche Ausbeute erhielt. Mein Verfahren besteht in Folgendem: Die bekannten eisernen Quecksilberflaschen sind oft an manchen Stellen sehr schwach, und nicht gar selten wird gleich im Anfange der Operation die Flasche durchlöchert, da der Beschlag, der eben nicht ganz fest hält, durch das

Nachstossen der Kohlen leicht beschädigt wird, worauf das der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft blossgegebene Eisen, zumal an den schwächeren Stellen, schnell verbrennt. Um diesem Nachtheile zu begegnen, lasse ich das durch Ausglühen vom Quecksilber gereinigte Reductionsgefäss sammt der Hälfte des Ableitungsrohres recht dicht, aber locker mit Eisendraht einbinden und gebe darauf einen 2- bis 3maligen Beschlag von grobem Quarzsand, mit wenig Thon zum dünnen Breie angerührt. So erreichte ich den beabsichtigten Zweck vollkommen, denn die Retorte hält jetzt zwei Operationen recht gut aus, was ohne diese Vorrichtung sehr selten der Fall war. Soll sie zum zweitenmale gebraucht werden, so wird der Kitt und Beschlag heruntergeschlagen und nach der bezeichneten Art frisch hergestellt. Mehrere ohne Eisendraht beschlagene Flaschen gaben bei der zweiten Destillation nur 4 — 5 Loth Kalium und wurden sämmtlich durchlöchert, während andere mit Draht eingebundene 7 — 8 Loth an Metall lieferten.

Ist der Beschlag vollkommen trocken, so wird ein inniges Gemenge von 20 Unzen Weinsteinkohle (der Weinstein wird in bedecktem Gefässe verkohlt), welche zu feinem Pulver gebracht worden, 20 Drachmen feinem Kohlenpulver und 24 Drachmen grobem Kohlenpulver von der Grösse eines Linsenkornes mit sehr wenig Wasser gemischt, so dass das Gemenge eben nur feucht wird und nicht stäubt. Diese Menge ist zu einer Operation hinreichend und füllt die Flasche bis zu zwei Drittheilen, die in keinem Falle vollgefüllt werden darf. Da beim Hineinstellen der Retorte in den Ofen sie nothwendigerweise eine schräge Richtung erhalten muss, so wird, nachdem sie in horizontale oder sehr wenig nach vorn geneigte Lage gebracht worden, die Mischung von vorn nach hinten zurückgeschoben, was am besten mit einem starken vorn platt geschlagenen und etwas gebogenen Eisendrahte bewerkstelligt wird, so dass der vordere an den Hals grenzende Theil leer bleibt. Das Befeuchten des Gemenges fand ich sehr zweckmässig, denn unterlässt man es, so kann das nach vorn gefallene Pulver auf keine Weise vollständig nach hinten geschoben werden, da die Theilchen, ohne Zusammenhang, dem Stosse des Instrumentes ausweichen und, bei beginnender Anfeuerung in kreiselnde Bewegung versetzt, noch mehr nach vorn hingerissen werden und

omit den Anfang zur Verstopfung des Retortenhalses machen. ist aber die Masse feucht in die Flasche gebracht worden, so inden diese Nachtheile keineswegs statt, denn der geringe Theil, ler nach vorn zu fällt, kann sehr leicht zurückgestossen werlen; die Wasserdämpfe entweichen in der Hitze und lassen die Masse porös im Reductionsgefässe zurück, dessen Hals höchtens drei Zoll zum Ofen herausragen darf.

In Hinsicht der Abkühlung hat man zu beobachten, dass ler Hals der Vorlage ganz ungekühlt bleibe, damit das herbfliessende geschmolzene Metall nicht erstarre. Man bewirkt liess am besten dadurch, dass man eine zolldicke Gipsscheibe lurchbohrt, an den Hals der Vorlage schiebt, selbige, mit einem Lappen umwunden, in ein passendes Gefäss stellt und durch einen Strom kaltes Wasser kühl erhält. Verstopfung ist zwar bei jeder Destillation unvermeidlich, doch wird man, wenn man genau alles Gesagte befolgt, das Rohr höchstens 3 — 4mal während der Operation ganz lose durch Anhäufung des herabfliessenden Metalles verstopft finden und es mit sehr geringer Kraftanwendung ohne alle Gefahr mit dem Bohrer öffnen können. Die Leitung des Feuers ist nach allem bereits Gesagten die Hauptsache und erfordert die grösste Aufmerksamkeit. Das Anfeuern geschehe nur langsam, so dass erst nach Verlauf iner Stunde die grünen Dämpfe des flüchtigen Metalles sich zu eigen anfangen, wo die bereit gehaltene Vorlage angepasst nd die Temperatur gleichmässig durch die Dauer der Operaon erhalten werden muss. Man suche daher den Ofen beändig voll glühender Kohlen zu erhalten und das Herabfallen erselben theils mittelst einer starken vorn in einen rechten Winel gebogenen Eisenstange, mit der man an den Wänden des Ofens herabfährt, theils durch gelindes Rütteln der beweglichen Roststäbe zu bewirken. Die Operation mit obigen Mengenverältnissen dauert sammt der Anfeuerung 3 — 4 Stunden, giebt 7 — 8 Loth Kalium in ausgezeichnet grossen reinen Stücken, Kohlenstoffkalium, und mechanisch herübergerissene Kohlen wurlen sehr wenig vorgefunden.

Zu Natrium nehme ich auf 1¼ Pfund verkohltes essigaures Natron dasselbe Verhältniss an Kohle, erhalte 7, 8 bis 8½ Loth an Metall und befolge ganz das obige Verfahren.

L.

Analyse der pektischen Säure.

Von

V. Regnault.

(Journ. d. Pharm. Mai 1838.)

Die Eigenschaften der pektischen Säure sind mit Sorgfalt von Braconnot untersucht worden, der dieselbe zuerst im reinen Zustande aus den Wurzeln und Rinden der Bäume auszog. Die Zusammensetzung dieser Substanz aber, die eine so wichtige Rolle in der vegetabilischen Organisation spielt, ist noch vollkommen unbekannt.

Zur Bereitung der pektischen Säure bediente ich mich fast genau des von Braconnot vorgeschriebenen Verfahrens.

Weisse Rüben *(navets blancs)* wurden geschält und auf das feinste zerrieben, dann sieben bis achtmal mit Regenwasser gewaschen. Nach jedesmaligem Waschen wurde der Brei in kleinen linnenen Säcken mittelst einer Presse ausgepresst. Der so von allem Geruch und Geschmack befreiete Brei wurde mit dem 10—12fachen seines Gewichtes Wasser und $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron gekocht, auf ein linnenes Filter gebracht, mit etwas Wasser gewaschen und ausgedrückt. In die Lösung des pektischsauren Natrons wurde eine Auflösung von Chlorcalcium gegossen, wodurch ein reichlicher gelatinöser Niederschlag von pektischsaurem Kalk, mit viel kohlensaurem gemengt, entstand. Dieser Niederschlag wurde lange Zeit auf einer Leinwand gewaschen, ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Dieser rohe pektischsaure Kalk diente dann zur Bereitung der pektischen Säure und ihrer Salze.

Um die pektische Säure zu erhalten, behandelt man das Kalksalz mit sehr verdünnter Salzsäure und lässt es damit 8 bis 10 Stunden bei 50—60° digeriren. Die frei gewordene Säure wird auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen. Sie ist stark gefärbt. Man löst sie in überschüssigem Ammoniak auf und lässt die klebrige Auflösung, die sich nicht filtriren lässt, vier und zwanzig Stunden lang mit thierischer Kohle bei 60—80° digeriren. Nach Verlauf dieser Zeit ist sie ganz farblos geworden, hat ihre Kle-

brigkeit verloren und geht mit Leichtigkeit durch das Filter. Uebersättigt man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so wird die pektische Säure frei, die nun als eine völlig farblose Gallerte erscheint. Diese Gallerte muss lange Zeit erst mit salzsäurehaltigem, dann mit destillirtem Wasser gewaschen werden. Man erhält sie indessen auf diese Weise nur selten rein, sie lässt bei der Verbrennung gewöhnlich einen kleinen Rückstand von erdigen Basen, der ihr mit der grössten Hartnäckigkeit anhängt. Man löst sie nochmals in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak auf und fällt die Säure von Neuem aus der Auflösung. Die gallertartige pektische Säure lässt sich nicht in einem Tuche auspressen, man muss sie in einer Trokkenstube austrocknen. Im trocknen Zustande bildet sie hornartige, farblose und durchscheinende Massen, die sehr hart und schwierig zu pulvern sind. Sie hat einen schwach sauren Geschmack. Mit heissem Wasser digerirt, erweicht sie, quillt ein wenig auf, nimmt aber ihren ursprünglichen gallertartigen Zustand nicht wieder an.

Die gallertartige pektische Säure ist völlig unlöslich in kaltem Wasser, in heissem scheint sie sich mit der Zeit in kleinen Mengen aufzulösen. Denn lässt man sie mehrere Stunden mit Wasser sieden und filtrirt sie, so findet man, dass die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorcalcium einen merklichen gelatinösen Niederschlag giebt. Indessen lässt die Auflösung beim Erkalten nichts fallen.

In der Hitze schmilzt die pektische Säure zuerst, bläht sich auf und hinterlässt eine schwierig verbrennende Kohle.

Von sehr verdünnter Salzsäure und Salpetersäure wird sie selbst in der Wärme nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure greift sie lebhaft an. Es entwickelt sich Kohlensäure und es bilden sich Schleimsäure und Kleesäure. Durch concentrirte Schwefelsäure scheint sie in der Kälte nicht verändert zu werden, bei Erhöhung der Temperatur aber wird sie sogleich verkohlt.

Das Aetzkali greift die pektische Säure bei einer Temperatur über 200° stark an. Gay-Lussac hat gefunden, dass sich dabei viel Kleesäure bildet.

Pektischsaure Salze.

Die pektische Säure verbindet sich sehr gut mit den Ba-

sen und bildet im Allgemeinen gallertartige Verbindungen. Nur die Salze mit Kali, Natron und Ammoniak sind löslich in Wasser, alle übrigen sind unlöslich und bilden durchsichtige Gallerten, die noch voluminöser als die Säure selbst, aber auch consistenter sind. Man kann sie zwischen Leinwand ausdrükken, wenigstens wenn sie aus kalten Lösungen gefällt worden sind. In der Wärme gefällt, sind sie wenig consistent, wie die Säure selbst.

Es ist sehr schwierig und wahrscheinlich selbst unmöglich, die pektischsauren Salze auf einer bestimmten Sättigungsstufe zu erhalten. Alle Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, waren fruchtlos. Diese Schwierigkeit gründet sich auf die Unmöglichkeit, nach Willkühr ein lösliches pektischsaures Salz in bestimmten Proportionen zu erhalten.

Lässt man eine Kaliauflösung mit überschüssiger pektischer Säure im gallertartigen Zustande sieden, so löst sie sich in grosser Menge auf, die Flüssigkeit verliert ihre alkalische Reaction und nimmt nach einiger Zeit selbst eine schwach saure Reaction an; das Salz enthält alsdann offenbar einen Ueberschuss an pektischer Säure. Giesst man in eine Auflösung von pektischsaurem Kali oder Natron, mit Ueberschuss von Alkali, Alkohol, so bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, der ein basisches pektischsaures Salz zu sein scheint. Diese Gallerte, mit Alkohol gewaschen, giebt Alkali ab und geht vielleicht in ein neutrales Salz über, wenn man das Waschen mit Alkohol lange genug fortsetzt; es dürfte aber sehr schwierig sein, zu erkennen, wenn dieser Zeitpunct eingetreten ist.

Eben so wenig gelingt es, das neutrale pektischsaure Ammoniak zu erhalten. Löst man pektische Säure in überschüssigem Ammoniak auf, so erhält man eine Lösung, die nach langem Sieden alkalisch reagirt. Dieselbe Auflösung, im luftleeren Raume abgedampft, hinterlässt eine durchsichtige Masse, die, in Wasser aufgelöst, gleichfalls saure Reaction zeigt. In beiden Fällen erhält man also ein pektischsaures Salz mit überschüssiger Säure.

Die unlöslichen pektischsauren Salze stellen nach dem Trocknen hornartige, durchsichtige, sehr harte Massen dar, die man fast nicht zu pulvern im Stande ist. Auch ist es sehr schwer, sie mit Kupferoxyd zu verbrennen. Um eine vollstän-

ige Verbrennung zu erreichen, muss man auf den Boden er Röhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd :gen.

An der Luft erhitzt, fangen die getrockneten pektischsauren Salze Feuer und fahren fort zu brennen, bis alle organische Substanz zerstört ist.

Die pektischsauren Salze halten die letzten Antheile von Vasser sehr fest zurück, man muss sie bis 140—150° eritzen, um sie vollkommen trocken zu erhalten. Sie beginnen rst bei 200° sich zu zersetzen. Die trocknen Salze sind sehr ygroskopisch, sie müssen, um sie zu analysiren, sehr schnell gewogen werden und man muss das Gemenge in der Verbrenungsröhre mittelst der Handluftpumpe bei einer Temperatur von twa 100° austrocknen.

Pektischsaures Silberoxyd.

Das zur Bereitung des pektischsauren Silberoxydes angeandte Ammoniaksalz wurde bereitet, indem pektische Säure, elche anstatt durch Salzsäure durch Salpetersäure gefällt worn war, in Ammoniak aufgelöst wurde, um gewiss zu sein, le Spur von Chlorsilber vermieden zu haben.

Die Zusammensetzung des pektischsauren Silberoxydes ist türlich schwankend, je nach der Menge des dazu verwenten Ammoniaksalzes. Ich werde hier die Analysen mehrerer ser Salze anführen, welche in der Hoffnung, zu einer bemmten Zusammensetzung zu gelangen, auf verschiedene Weise rgestellt wurden.

1) Silbersalz, welches erhalten worden war, indem saltersaures Silberoxyd in Auflösung von pektischsaurem Amoniak gegossen wurde, welches man so lange gekocht hatte, s sich noch ein bemerkbarer Ammoniakgeruch entwickelte.

0,452 gaben 0,1615 metallisches Silber, woraus folgende usammensetzung sich ergiebt:

Silberoxyd	38,385
pektische Säure	61,615
	100,000.

I. 0,587 pektischsaures Silberoxyd, entsprechend 0,36168 ektischer Säure, gemäss der vorhergehenden Analyse, gaben ,144 Wasser und 0,570 Kohlensäure.

II. 0,505, entsprechend 0,3111 pektischer Säure, gab 0,130 Wasser und 0,488 Kohlensäure.

Daraus folgt für die freie Säure die Zusammensetzung:

Wasserstoff	4,423	4,643
Kohlenstoff	43,577	43,374
Sauerstoff	52,000	51,983
	100,000	100,000.

Diese Zahlen scheinen zu der Formel C_{11} H_{14} O_{10} führen, nach welcher man hat:

11 C	840,80	43,61
14 H	87,36	4,53
10 O	1000,00	51,86
	1928,16	100,00.

Indessen würde das Atomgewicht der Säure 1928,2 se[in] wonach das Silbersalz sein müsste:

1 At. Silberoxyd	1451,61	43,029
1 At. Säure	1921,92	56,971
	3373,53	100,000.

Es ist hiernach einleuchtend, dass, wenn unsere Form[el] richtig ist, das analysirte Salz einen Ueberschuss an Säure en[t]hält, was man leicht erklären kann aus der Art, wie das z[ur] Darstellung des Silbersalzes verwendete Ammoniaksalz erhalt[en] worden war.

2) Ein anderes Silbersalz, welches dargestellt wurde, i[n]dem man pektischsaures Ammoniak in eine Auflösung von sa[l]petersaurem Silberoxyd schüttete, gab folgende Resultate:

0,529 gaben 0,182 Silber.

Daraus folgt:

Silberoxyd	36,95
pektische Säure	63,05
	100,00.

3) Pektischsaures Silberoxyd, erhalten, indem man salp[e]tersaures Silberoxyd in Ammoniaksalz goss, welches im luf[t]leeren Raume bis zur Trockne verdampft worden war. Die[se] Lösung verhielt sich gegen das Reactionspapier neutral.

0,827 gaben 0,311 Silber. Daraus folgt:

Silberoxyd	40,388
pektische Säure	59,612
	100,000.

Diess führt zu dem Atomgewicht 2142.

0,782 desselben Salzes, welches 0,46616 pektische Säure thielt nach der vorstehenden Analyse, gaben 0,197 Wasser und 742 Kohlensäure. Diess giebt für die Zusammensetzung der ure:

Wasserstoff	4,695
Kohlenstoff	44,012
Sauerstoff	51,293
	100,000.

4) Ein zweites eben so dargestelltes pektischsaures Silberyd gab folgende Zahlen:

0,940 gaben 0,359 Silber. Daraus folgt:

Silberoxyd	41,017
pektische Säure	58,983
	100,000.

0,965 desselben Salzes, welche 0,5692 Säure enthielten, ben 0,238 Wasser und 0,895 Kohlensäure. Diess giebt für e Säure:

Wasserstoff	4,626
Kohlenstoff	43,655
Sauerstoff	51,719
	100,000.

5) Ich versuchte endlich, ob man nicht ein neutrales Salz halten könnte, wenn man salpetersaures Silberoxyd in eine aflösung von pektischsaurem Ammoniak mit Ammoniaküberhuss schüttete. Da das Silberoxyd in Ammoniak auflöslich, so hoffte ich, dass sich der Ueberschuss des Oxydes auf-sen und nun neutrales pektischsaures Salz niederfallen würde. dem man salpetersaures Silberoxyd nach und nach hinzufügt, den sich Niederschläge, welche sich aber nach langer Zeit ieder auflösen; und wenn der Niederschlag beständig wird, scheint er noch einen Ueberschuss an Säure zu besitzen, dem die Verwandtschaft des Ammoniaks zu dem Silberoxyd r der pektischen Säure das Gegengewicht hält. Folgendes nd die Analysen des auf diese Weise dargestellten Salzes; ,61 des ersten Salzes gaben 0,2185 Silber. Diess giebt:

Silberoxyd	38,48
pektische Säure	61,52
	100,00.

0,536 des zweiten Salzes gaben 0,183 Silber, Daraus folgt:

Silberoxyd	36,68
pektische Säure	63,32
	100,00.

0,535 des letzten Salzes, 0,3387 Säure entsprechend, ga-

ben 0,148 Wasser, 0,532 Kohlensäure, was für die Zusammensetzung der isolirten pektischen Säure giebt:

Wasserstoff	4,85
Kohlenstoff	43,44
Sauerstoff	51,71
	100,00.

Alle diese Analysen führen, wie man sieht, auf die gleiche Zusammensetzung für die pektische Säure, aber die Sättigungscapacität bleibt unbestimmt. Die Menge der im Salze enthaltenen Basis variirt nach der Bereitungsweise des Salzes. Indessen bleiben die Abweichungen innerhalb ziemlich enger Grenzen, und ich glaube nicht, dass man ein anderes Atomgewicht aufstellen kann als das oben angegebene.

Die Analyse der übrigen pektischsauren Salze führt zu gleichen Resultaten.

Pektischsaures Bleioxyd.

Das pektischsaure Bleioxyd, welches ich analysirt habe, war durch Eingiessen einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in eine Lösung von pektischsaurem Ammoniak bereitet, die noch schwach alkalisch reagirte, so dass der Niederschlag einen Ueberschuss an Basis enthalten konnte. Es fiel eine durchsichtige Gallerte nieder, die sich nach dem Waschen leicht auspressen liess.

0,995 gaben 0,485 Bleioxyd, woraus sich ergiebt:

Bleioxyd	48,744
pektische Säure	51,256
	100,000.

1) 0,800 desselben Salzes, entsprechend 0,41005 pektischer Säure, gaben 0,166 Wasser und 0,639 Kohlensäure.

2) 1,001, entsprechend 0,5131 pektischer Säure, gaben 0,200 Wasser und 0,806 Kohlensäure.

Die Zusammensetzung der freien pektischen Säure ergiebt sich hiernach folgendermaassen:

	1.	2.
Wasserstoff	4,498	4,330
Kohlenstoff	43,089	43,436
Sauerstoff	52,413	52,234
	100,000	100,000.

Diess ist dieselbe Zusammensetzung, welche die Analyse des Silbersalzes gegeben hatte.

Pektischsaures Kupferoxyd.

Das pektischsaure Kupferoxyd, durch Eingiessen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in die Auflösung des pektischsauren Ammoniaks erhalten, bildet eine hellgrüne Gallerte, die, getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor, eine gelbe Masse darstellte. Dieses Salz gab mir ebenfalls keine constante Zusammensetzung. Ich versuchte, ob man nicht das neutrale Salz durch Zersetzung eines sehr ammoniakalischen Pektats mittelst schwefelsauren Kupferoxydes erhalten könne. Der Niederschlag löst sich lange Zeit auf, endlich bildet sich eine ziemlich tiefblaue Gallerte. Diese kann aber selbst nach langem Waschen nicht frei von Ammoniak erhalten werden. Sie ist offenbar ein Doppelsalz.

Freie pektische Säure.

Endlich analysirte ich die bei 140° getrocknete freie pektische Säure.

0,375 gaben 0,159 Wasser und 0,587 Kohlensäure. Diess beträgt:

Wasserstoff	4,71
Kohlenstoff	43,21
Sauerstoff	52,08
	100,00.

LI.

Ueber die Zusammensetzung der pektischen Säure und des Pektins.

Von

G. J. Mulder.

(Bulletin des sciences phys. et nat. en Néerlande 1838. 13.)

Payen, Braconnot und Vauquelin haben in einer grossen Menge von vegetabilischen Substanzen eine besondere Materie, das *Pektin*, erkannt, welche die Eigenschaft besitzt, beim Sieden dieser Substanzen mit Wasser Gallerte zu bilden. Nach Braconnot findet sich das Pektin in der Mehrzahl der Früchte und Rinden von Bäumen, während eine Modification

desselben, die *pektische Säure*, sich in mehreren Wurzeln, Stengeln und Blättern krautartiger Gewächse findet. Durch das Kochen mit Alkalien soll sich das Pektin in pektische Säure verwandeln, welche die Eigenschaft, Gelée zu bilden, mit dem Pektin theilt, aber Lackmus röthet.

Die Kenntniss der Zusammensetzung dieser Körper ist von der grössten Wichtigkeit für die vegetabilische Chemie. Das Pektin und die pektische Säure spielen als ganz allgemein verbreitete Substanzen gewiss eine wichtige Rolle bei der Umwandlung eines Körpers in den andern. Ich habe beide Körper untersucht und sie nicht verschieden gefunden. Das Pektin und die pektische Säure sind Verbindungen derselben noch nicht isolirten Substanz mit den alkalischen Basen und der einzige Unterschied zwischen beiden besteht in den Mengen der Basen, die mit dem elektro-negativen Körper, den wir mit dem Entdecker „pektische Säure“ nennen wollen, verbunden sind. Ich habe die aus süssen und sauren Aepfeln, Mohrrüben und weissen Rüben erhaltene pektische Säure untersucht, um den Nachtheilen auszuweichen, die durch Verunreinigungen entstehen könnten, welche bei nicht krystallisirbaren und nicht flüchtigen organischen Substanzen so leicht vorkommen. Um die Säure zu erhalten, wurden die Substanzen zerkleinert, mit Wasser gewaschen, bis dieses beim Pressen klar und farblos ablief, die Pressrückstände mit Wasser und so viel Kali gekocht als zur Sättigung der Säure erforderlich war, die Flüssigkeit filtrirt und daraus pektische Säure mit Salzsäure oder Neutralsalzen gefällt. Die Niederschläge wurden mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr auf die zur Fällung angewendeten Substanzen reagirte.

Wenn die Säure gefärbt war, wie die aus den Möhren bereitete durch das Carotin, oder die aus den Aepfeln, besonders den süssen, durch Gerbstoff *), so wurde sie mit Alkohol behandelt. Die Säure aus den Rüben ist vollkommen durchsichtig und farblos.

Das Pektin wurde aus den ausgepressten und filtrirten Säf-

*) Die Aepfel enthalten sehr viel Gerbstoff, welcher die Eisenoxydsalze schwärzt. Das Vorhandensein dieses Gerbstoffes ist die Hauptursache der Farbenveränderung, welche durchschnittene Aepfel erleiden.

ten durch Fällung derselben mit Alkohol erhalten. Der gebildete Niederschlag wird mit siedendem Alkohol behandelt, um den Zucker, die Aepfelsäure und den Gerbstoff der Aepfel oder das Carotin der Möhren zu entfernen.

Ich beginne mit der Erörterung der Identität des Pektins mit der pektischen Säure. Kocht man Pektin aus Aepfeln, durch Alkohol gereinigt und in Wasser zerrührt, mit Bleioxydhydrat, so wird alles Pektin gefällt. Die überstehende Flüssigkeit wird klar und farblos. Setzt man basich-essigsaures Bleioxyd zu Pektin, das in Wasser vertheilt ist, so wird alles gefällt. Bei 120° wie alle im Folgenden erwähnten Substanzen getrocknet, gab das Pektin der süssen und sauren Aepfel so wie die Verbindung dieses Pektins mit Bleioxyd folgende Zusammensetzungen:

Pektin süsser Aepfel. 0,220 Gr. hinterliessen bei der Verbrennung 0,013 Asche.

0,481, welche enthielten 0,4526 reines Pektin, gaben 0,740 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

Pektin saurer Aepfel. 0,268 hinterliessen 0,025 Asche.

6,530, enthaltend 0,4806 reines Pektin, gaben 0,797 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

Pektin-Bleioxyd, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd bereitet. 0,723 Gr. hinterliessen nach der Verbrennung 0,393 mit 0,213 metallischem Blei. Diess giebt Pektin 0,3136 + Bleioxyd 0,4094 = 0,723 und für das Atomgewicht des Pektins 1068 × 2 = 2136.

0,601 dieser Verbindung, 0,2607 Pektin enthaltend, gaben 0,430 Kohlensäure und 0,126 Wasser. Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Pektin aus süssen Aepfeln.	Pektin aus sauren Aepfeln.	Pektin in der Bleiverbindung.
Kohlenstoff	45,198	45,853	45,608
Wasserstoff	5,352	5,479	5,376
Sauerstoff	49,450	48,668	49,922.

Das Pektin der süssen Aepfel gab beim Verbrennen eine Asche, die aus fast reinem Kalk mit etwas Eisenoxyd und Kieselerde bestand. Diese Asche der süssen Aepfel betrug 5,91 p.C., die der sauren 9,33. Berechnet man das Atomgewicht des Pektins nach reinem Kalk, so würde die Zahl sein vom

Pektin der süssen Aepfel 6024 + $\frac{1}{3}$ = 2008, von dem der sauren Aepfel 3816 + $\frac{1}{2}$ = 1908.

Die pektische Säure gab bei der Analyse:

Pektische Säure aus Möhren. 0,144 gaben 0,006 Asche oder 4,17 p.C., die nur aus Kalk und Spuren von Kieselerde bestand.

1) 0,602, in welchen 0,577 reine Säure, gaben 0,949 Kohlensäure und 0,280 Wasser.

2) 0,354, in welchen 0,3393 reiner Säure, gaben 0,558 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	45,477	45,473	12	917,244	45,47
Wasserstoff	5,392	5,270	16	99,837	4,95
Sauerstoff	49,131	49,257	10	1000,000	49,58
				2017,081	100,00.

Wenn man das Atomgewicht der pektischen Säure nach den 4,17 p.C. Asche berechnet und diese als reinen Kalk betrachtet, so wird die Zahl = 8537 × $\frac{1}{4}$ = 2136.

Es ist also ausser Zweifel, dass die pektische Säure und das Pektin keineswegs verschiedene Körper sind und dass das Pektin nur ein pektischsaures Salz, vorzüglich pektischsaurer Kalk, und die pektische Säure ein saures Pektat ist. Es ist mir unmöglich gewesen, allen Kalk mittelst einer Säure auszuziehen. Bald werden wir andere Verbindungen, aber immer in bestimmten Proportionen, kennen lernen.

Das Bleioxydpektat aus Möhren wurde durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einer Auflösung von neutralem pektischsaurem Kali gefällt. 0,457 gaben 0,190 Bleioxyd. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht der Säure = 1960. 7,11 verbinden sich also mit 100 Theilen pektischer Säure. In 7,11 Bleioxyd sind enthalten 5,0986 Sauerstoff, was, der Formel entsprechend, $\frac{1}{10}$ des Sauerstoffs der Säure ist.

0,797, enthaltend 0,466 pektische Säure, gaben 0,772 Kohlensäure und 0,216 Wasser.

Kupferoxydpektat von Möhren, aus der Lösung des Kalipektats durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt.

1) 0,399 gaben 0,074 Kupferoxyd. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht der Säure = 2177.

2) 0,310 gaben 0,057 Kupferoxyd. Atomgewicht 0,2200.

1) 0,717, enthaltend 0,586 reiner Säure, gaben 0,961 Kohlensäure und 0,276 Wasser.

2) 0,537, enthaltend 0,438 reiner Säure, gaben 0,720 Kohlensäure und 6,206 Wasser.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Pektische Säure aus dem Bleioxydpektat.	Pektische Säure aus dem Kupferoxydpektat. 1.	2.
Kohlenstoff	45,808	45,345	45,454
Wasserstoff	5,150	5,214	5,226
Sauerstoff	49,142	49,441	49,320.

Kalkpektat von Möhren, aus dem Kalipektat durch Chlorcalcium gefällt.

1) 0,686 gaben nach der Verbrennung und Verwandlung des Rückstandes in schwefelsaures Salz 0,167 schwefelsauren Kalk.

2) 0,915 gaben 0,210 schwefelsauren Kalk.

Betrachtet man diese Verbindungen als Sesquipektate, so ist das Atomgewicht der Säure nach 1 = 3183 × $\frac{2}{3}$ = 2122, nach 2 = 3304 × $\frac{2}{3}$ = 2202. Es zeigen diese Kalksalze, dass der in der sogenannten reinen Säure enthaltene Kalk nur als mit der Säure chemisch verbunden betrachtet werden kann. Dieser Kalk ist ohne Zweifel die Ursache der Veränderlichkeit der Salze, welche durch die neutralen Salze in demselben Kalisalze hervorgebracht werden. Das Kalisalz ist also ein wahres Doppelsalz mit Kalk und Kali zur Basis.

Pektische Säure aus süssen Aepfeln. 0,114 gaben 0,007 Asche oder 6,1 p.C., nur aus Kalk mit Spuren von Kieselerde bestehend. Betrachtet man diese Asche als reinen Kalk, so wird das Atomgewicht der Säure = 5836 × $\frac{1}{3}$ = 1945. Die pektische Säure dieser Aepfel ist also ein Kalktripektat.

0,248, enthaltend 0,233 reiner Säure, gaben 0,381 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

Kupferoxydpektat süsser Aepfel, aus einer neutralen Lösung von pektischsaurem Kali durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt.

1) 0,180 gaben 0,047 Kupferoxyd.

2) 0,345 gaben 0,091 Kupferoxyd. Das Atomgewicht der

Säure ist also nach 1 = 1399 × 1½ = 2098,5, nach 2 = 1384 × 1½ = 2076. Hier ist eine neue Veränderung in den Salzen, die aus einem neutralen Kalisalze durch ein neutrales Metallsalz gefällt werden.

0,386 Kupferoxydpektat, in welchem 0,2842 Säure, gaben 0,468 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

Barytpektat süsser Aepfel, von einer andern Bereitung und anderen Aepfeln, durch Chlorbaryum aus einer neutralen Lösung von pektischsaurem Kali gefällt. 0,288 gaben nach der Verbrennung und Umwandlung des Rückstandes durch Schwefelsäure in schwefelsaures Salz 0,088 schwefelsauren Baryt. 0,05775 Baryt + 0,23025 pektische Säure = 0,288. Diess giebt für das Atomgewicht der Säure = 3815,1 × ½ = 1907,6. 0,6095 Barytpektat, in welchem 0,4873 pektische Säure, gaben 0,775 Kohlensäure und 0,219 Wasser. Bei den 0,1222 Baryt bleiben 0,0354 Kohlensäure. Die Menge der Kohlensäure beträgt also 0,8104. Die pektische Säure der süssen Aepfel besteht demnach aus:

	Pektische Säure der süssen Aepfel.	Pektische Säure des Kupfersalzes.	Pektische Säure des Barytsalzes.
Kohlenstoff	45,214	45,471	45,984
Wasserstoff	5,245	5,161	4,994
Sauerstoff	49,541	49,368	49,022.

In dem Barytpektat der Aepfel verhalten sich die Kohlensäuremengen 0,775 und 0,0354 wie 22 : 1.

Hieraus ergeben sich 1 + $\frac{22}{2}$ At. oder 12 At. Kohlenstoff in der pektischen Säure.

Die Rüben (*navets*) geben, wie schon früher bemerkt, die reinste pektische Säure.

Pektische Säure von Rüben. 0,301 gaben 0,010 Asche, aus Kalk bestehend. Diess giebt für das Atomgewicht 10723 × ⅕ = 2145.

0,270, in welchen 0,261 reiner pektischen Säure, gaben 0,431 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Kupferoxydpektat aus Rüben, aus neutralem Kalipektat durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt.

1) 0,277 gaben 0,048 Kupferoxyd. Hieraus folgt das Atomgewicht 2356.

2) 0,2355 gaben 0,0395 Kupferoxyd. Atomgewicht = 2460.

0,442, enthaltend 0,3654 pektischer Säure, nach 1 gaben 0,600 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

Barytpektat von Rüben, aus dem gleichen Kalisalze mittelst Chlorbaryum gefällt. 0,227 gaben nach der Verbrennung und Verwandlung in schwefelsaures Salz 0,083 schwefelsauren Baryt, woraus 0,545 Baryt + 0,1725 pekt. Säure = 0,2270 Barytpektat, und das Atomgewicht der Säure = 3028,7 × ⅔ = 2019,2.

0,5515, enthaltend 0,4191 pektische Säure, gaben 0,648 Kohlensäure und 0,188 Wasser. Mit den 0,1324 Baryt bleiben 0,0395 Kohlensäure verbunden. Die Gesammtmenge der Kohlensäure ist demnach = 0,6875. 1 At. Kohlensäure bleibt in der Verbrennungsröhre. 0,0395 verhält sich zu 0,648 = 1 : 16,4. ⅔ von 16,4 sind = 10,93 oder 11. Die Menge der bei dem Baryt gebliebenen Kohlensäure, wenn das Salz neutral war, verhielte sich also zur Menge der im Condensator aufgefangenen und gewogenen Kohlensäure = 1 : 11, was 12 Atome Kohlenstoff in der pektischen Säure giebt.

	Pektische Säure von Rüben.	Pektische Säure d. Kupfersalzes.	Pektische Säure des Barytsalzes.
Kohlenstoff	45,661	45,405	45,359
Wasserstoff	5,364	5,200	4,984
Sauerstoff	48,975	49,395	49,657.

Die Wasserstoffatome wurden mittelst des Ammoniaks controlirt. 0,437 pektische Säure von Möhren, bei 130° getrocknet und eine Stunde lang in einem Strome von trocknem Ammoniakgas erhalten, hatten um 0,015 zugenommen, nachdem sie eine halbe Stunde lang einem Strome trockner Luft bei der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt gewesen waren. Diess giebt für das Atomgewicht der pektischen Säure = 6248 × ⅓ = 2082,7 nach der Formel $\overline{P}_3 NH_3$.

Die Menge des Wasserstoffes im Ammoniak (3,43), das mit 100 Theilen der Säure sich verbindet, ist = 6,598878. Diese Zahl, dividirt durch 4,95 als die Menge des Wasserstoffes in der pektischen Säure nach der Formel, giebt 8,3. Der Wasserstoff des Ammoniaks in der doppeltbasischen Verbindung verhält sich demnach zum Wasserstoffe der pektischen Säure = 1 : 8,3, was nur mit den 16 At. Wasserstoff der Formel zusammenstimmt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers entweichen die 0,015 Ammoniak vollständig. Als von Neuem ein Strom

von trocknem Ammoniak darüber geleitet wurde, nahm die Säure genau wieder 0,015 Ammoniak auf. In einem Strome von Salzsäure nahm die pektische Säure nichts auf.

Bei 100° getrocknete pektische Säure, mit Bleioxyd und Wasser gemengt und von Neuem bei 100° getrocknet, verlor nichts an Gewicht. Der Versuch gab dasselbe Resultat, als das Trocknen bei 130° bewirkt wurde.

Aus diesen Versuchen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1) Das Pektin und die pektische Säure unterscheiden sich nur durch die damit verbundenen unorganischen Körper.

2) Die bei 100° getrocknete pektische Säure enthält kein Wasser.

3) Die pektische Säure der Aepfel, Rüben und Möhren hat dieselbe Zusammensetzung, sie muss aber als dreifach, vierfach oder fünffach pektischsaurer Kalk und nicht als reine pektische Säure betrachtet werden.

4) Die pektische Säure besteht aus C_{12} H_{16} O_{10} und unterscheidet sich also durch vier Atome Wasserstoff weniger vom Zucker und zwei Atome Sauerstoff mehr von der Holzfaser, deren Zusammensetzung repräsentirt wird durch C_{12} H_{20} O_{10} und C_{12} H_{16} O_8.

5) Die pektische Säure wird demnach wahrscheinlich von der Natur verwendet, um die Holzfaser in Zucker umzuwandeln, was die allgemeine Verbreitung des Pektins in den zuckerhaltigen Pflanzen erklärt.

Ich muss schliesslich bemerken, dass die pektische Säure schwer zu verbrennen ist. Man muss sie sehr innig mit dem Kupferoxyde mengen oder noch besser chromsaures Bleioxyd oder chlorsaures Kali anwenden, um keinen Kohlenstoffverlust zu erleiden. Die angeführten Analysen sind nach diesen drei Methoden angestellt. (Ausgezogen aus dem *Natuur- en Scheikundig Archief etc. 1837. 4de stuk.*)

LII.

Ueber einige neue Producte aus dem Salicin.

Von

R. Piria.

(Compt. rend. T. VI. p. 620.)

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des chromsauren Kali's auf das Salicin entstand, ausser der Ameisensäure, welche in dergleichen Fällen sich bildet, ein neues öliges Product, ganz ähnlich einem flüchtigen Oele, und zwar in zu grosser Menge, als dass es als ein zufälliges Product könnte betrachtet werden.

Der Analyse unterworfen, zeigte das Oel genau dieselbe Zusammensetzung wie die wasserhaltige Benzoësäure; die Dämpfe haben gleiche Dichtigkeit. Demnach ist diess ein Beispiel der Isomerie, wie die organische Chemie sie so oft darbietet. Diese Isomerie geht noch weiter, denn wenn man eine Verbindung des Oels mit dem Kupferoxyd darstellt, so findet man dasselbe eben so zusammengesetzt wie die wasserfreie Benzoësäure in demselben Salze.

Setzt man indessen das Oel der Einwirkung des Chlors aus, so erhält man Chlorwasserstoffsäure und ein krystallinisches Product in schönen, farblosen Lamellen. Das Brom verhält sich auf gleiche Weise. In beiden Fällen findet ein Verlust von zwei Atomen Wasserstoff statt, welche durch zwei Atome Brom oder Chlor ersetzt werden. Man hat daher:

$C_{14}\ H_{12}\ O_4$	das Oel
$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ Cl_2$	Chlorverbindung
$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ Br_2$	Bromverbindung.

Diese Resultate erinnern so deutlich an die, welche die HH. Liebig und Wöhler erhalten haben, als sie das Bittermandelöl untersuchten, dass man sich geneigt fühlt, sie auf dieselbe Weise darzustellen:

$C_{14}\ H_{10}\ O_4$	Salicyl, hypothetisches Radical
$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ H_2$	Salicylhydrat — das neue Oel
$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ Cl_2$	Chlorsalicyl
$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ Br_2$	Bromsalicyl.

Was diese Ansicht vollkommen bestätigt, ist, dass das Salicylhydrat sich mit dem Baryt verbindet und dann einen Körper bildet, der folgende Zusammensetzung hat:

$$C_{14}\ H_{12}\ O_4,\ Ba\ O,\ H_2\ O.$$

Bei 160° in einem Luftstrom getrocknet, verliert derselbe 2 Atome Wasser und stellt dann ein vollkommenes Salycylbaryum dar:

$$C_{14}\ H_{10}\ O_4,\ Ba.$$

Eben so verbindet sich das Salicylhydrat mit dem Kali und bildet so ein Salz, welches in schönen, grossen, goldgelben Blättern krystallisirt. Die Analyse stimmt mit der vorigen Verbindung überein.

Behandelt man in der Kälte das Chlorsalicyl mit Kali, so verbinden sich beide Körper und bilden ein wirkliches krystallisirtes Salz, aus dem die Säuren das Chlorsalicyl unverändert niederschlagen.

Die Beobachtungen des Hrn. **Piria** führen Hrn. **Dumas** zu folgenden Betrachtungen:

Er sieht das Benzoyl als einen Körper an, der als ein oxydirter Kohlenwasserstoff dargestellt werden kann:

$$C_{14}\ H_{10} + O_2.$$

Dieser Kohlenwasserstoff bildet in Verbindung mit 2 At. Sauerstoff ein Radical, das Benzoyl.

Es würde derselbe Kohlenwasserstoff sein, welcher sich mit 4 Atomen Sauerstoff zu dem Salicyl, einem neuen Radical, verbände;

$$C_{14}\ H_{10} + O_4.$$

Es ist schwer, nicht versucht zu sein, das Radical $C_{14}\ H_{10}$ mit dem Stickstoff selbst zu vergleichen; man würde dann haben;

N_2	$C_{14}\ H_{10}$
$N_2\ O_2$	$C_{14}\ H_{10}\ O_2$
$N_2\ O_3$	$C_{14}\ H_{10}\ O_2 + O$
$N_2\ O_4$	$C_{14}\ H_{10}\ O_4$
$N_2\ O_5$	„ „

Salicylhydrat.

Zwei Analysen gaben folgendes Resultat;

1) 0,445 Grm. Salicylhydrat gaben:

0,195	Wasser	H = 4, 8
1,117	Kohlensäure	C = 69, 4.

2) 0,274 Grm. Salicylhydrat gaben:

0,209	Wasser	H = 4,89
1,185	Kohlensäure	C = 69,11

Nach der Rechnung würde man erhalten;

C_{14}	1071,2 =	69,3
H_{12}	74,9 =	4,8
O_4	400,0	
	1546,1.	

Die Dampfbestimmung gab folgende Resultate:

Ueberschuss des Ballons	0,421 Grm.
Capacität des Ballons	233 C.C.
Temperatur des Dampfes	230° C.
Barometer	764 MM.
Lufttemperatur	13° C.
Dichtigkeit des Dampfes	4,276.

Die Rechnung ergiebt folgende Zahlen:

7 Volumina Kohlendampf	= 2,9512
3 Volum. Wasserstoff	= 0,2064
1 Volum. Sauerstoff	= 1,1026
	4,2602.

Diese Dichtigkeit stimmt mit der, welche Mitscherlich nd Dumas für die Benzoësäure gefunden haben, überein.

Wasserfreies Kupfersalicylür.

Es wurde eine Analyse der basischen Kupferverbindung geacht, um ein genaues Resultat für die Elementarzusammentzung des Salicyls zu haben. Folgende Zahlen wurden dai gefunden:

0,827 der Kupferverbindung gaben:

0,135 Wasser	H = 4,5
0,877 Kohlensäure	C = 74,2.

Aus der Berechnung folgt:

C_{14}	1071,2	74,7
H_{10}	62,4	4,3
O_4.		

Baryumsalicylür.

Dieses Salz wird leicht im neutralen, wasserfreien Zustande halten und verdient den Vorzug bei der Bestimmung des Atomewichts des Salicyls.

1,237, bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume geocknet, erlitten einen Verlust von

0,110 im trockenen Luftstrom bei 160°.
Diess sind 8,8% = 2 At.
0,522, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gaben
0,292 schwefelsaure Baryterde.

Die Rechnung würde ergeben:

C_{14}	1071,2	
H_{10}	62,4	
O_3	300,0.	

Versuch:

Baryt 36,7	Ba O	956,9	— 36,6
Wasser 8,8	$2H_2$ O	224,9	— 8,6
		2615,4.	

Bei der Elementaranalyse dieses Salzes erhielt man, wie in allen solchen Fällen, etwas weniger Kohlenstoff als man musste.

0,595 des Salzes, getrocknet bei 190° im trockenen Luftstrome, gaben:

0,934 Kohlensäure.

Versuch:

C = 43,4	C_{14}	1071,2	44,8
	H_{10}	62,4	
	O_4	400,0	
	Ba	856,9	
		2390,5.	

Chlorsalicyl.

1) 0,645 Chlorsalicyl gaben
0,591 Chlorsilber.

2) 0,456 Chlorsalicyl gaben
0,133 Wasser
0,892 Kohlensäure.

Daraus folgt:

C 54,1	C_{14}	1071,2	54,2
H 3,2	H_{10}	62,4	3,1
	O_4	400,0	
Cl 22,6	Cl_2	442,6	22,4.

Bromsalicyl.

1) 0,582 Bromsalicyl gaben
0,539 Bromsilber.

2) 0,400 Bromsalicyl gaben
0,089 Wasser
0,608 Kohlensäure.

Daraus folgt:

C 42,05	C_{14}	1071,2	42,6
H 2,47	H_{10}	62,4	2,4
	O_4	400,0	
Br 38,88	Br_2	978,3	38,9.

Hr. Piria wird seine Untersuchung fortsetzen.

LIII.

Ueber den Einfluss, welchen die Erden auf den Vegetationsprocess ausüben.

Von

J. Pelletier.

(Journ. d. Pharm. Mai 1838.)

Die Erde ist die Trägerin und Nährerin der Pflanze und aus ihr schöpft sie mittelst der Wurzeln einen Theil ihrer Nahrung. An diese eben so klare als einfache Thatsache knüpfen sich aber verwickeltere Fragen, die vom grössten Interesse für die Physiologie und die Agricultur sind. Ehe ich diejenige dieser Fragen, welche mich zunächst beschäftigt hat, auseinandersetze, will ich an einige Thatsachen erinnern, die mir zum Verständniss derselben erforderlich zu sein scheinen.

Die Erde ist kein Element. Ihre äussere Schicht, welche die Pflanzenwelt trägt, ist aus mehreren Metalloxyden, Kieselerde, Thonerde, Kalk zusammengesetzt, wozu oft noch Magnesia und Eisenoxyd kommen. Ueberdem enthält sie nothwendigerweise die Ueberreste der zerstörten Organismen. So zusammengesetzt, ist sie unter dem Einflusse der Luft, des Wassers und der Imponderabilien ganz geeignet zur Entwicklung der Keime und zum Gedeihen der wachsenden Pflanzen.

Die Nothwendigkeit der Gegenwart einer organischen Materie, um eine im höchsten Grade mit der planzennährenden Eigenschaft begabte Erde zu bilden, ist ausser Zweifel. Vergebens suchte Tull 1773 zu beweisen, dass fein zertheilte erdige Stoffe die einzige Nahrung der Pflanzen ausmachten. Duhamel erwies die Unrichtigkeit dieser Ansicht.

Wenn es aber auch gewiss ist, dass die Gegenwart organischer Materie eine Bedingung der Fruchtbarkeit ist, so kann man doch fragen, ob diese Gegenwart eine so wesentliche Bedingung sei, dass eine Pflanze in einer gänzlich von organischer Substanz freien Erde, auch bei dem Zusammenwirken anderer günstiger Umstände, namentlich der Gegenwart von Wasser und Kohlensäure, gar nicht zu vegetiren vermöchte.

Zahlreiche Versuche sind zur Entscheidung dieser Frage angestellt worden. Einige derselben widersprechen sich; die

Mehrzahl derselben verdiente wegen des hohen Interesses, welches sich daran knüpft, mit Sorgfalt erörtert und wiederholt zu werden. Aber eine andere nicht minder wichtige Frage, die, wie es uns scheint, zuvor behandelt werden muss, ist die: *welchen Einfluss haben die Erden selbst auf den Act der Vegetation?* Diese Frage will ich zunächst zu beantworten suchen.

Der Ackerboden muss als ein Gemenge mehrerer Erden (metallischer Oxyde) betrachtet werden. Alle fruchtbaren Bodenarten, sagt Chaptal, bestehen aus Kieselerde, Kalk und Thonerde, und zur Stütze dieser Ansicht führt er eine grosse Zahl von Analysen an.

Davy bestätigt diess durch die in seiner Agriculturchemie mitgetheilten Thatsachen, und in der That bestand keine Bodenart aus einer einzigen Erde, ja nicht einmal aus zweien, wie etwa Kalk und Kieselerde, Kieselerde und Thonerde, Thonerde und Kalk. An einer andern Stelle führt Chaptal Folgendes an: „Das Gemenge von Kieselerde und Thonerde bildet die Grundlage eines guten Bodens; wenn aber der Boden alle wünschenswerthen guten Eigenschaften besitzen soll, so bedarf es gewisser Proportionen in dem Gemenge, Proportionen, welche die Analyse der besten Bodenarten kennen gelehrt hat. Betrachtet man die Analyse der minder fruchtbaren Bodenarten, so sieht man, dass die Fruchtbarkeit in dem Verhältnisse abnimmt, als die eine oder die andere der drei hauptsächlichen Erden vorwaltet, und dass sie fast Null wird, wenn das Gemenge nur noch die Eigenschaften einer einzigen derselben besitzt.

Eine gewisse Complication der Zusammensetzung des Bodens ist demnach im Allgemeinen eine Bedingung der Fruchtbarkeit. Die fruchtbare Erde, welche man in den Thalgründen findet und die durch die vollständige allmählige Zersetzung der Urgebirgsarten entsteht, ist im Allgemeinen von vortrefflicher Beschaffenheit. Man weiss aber, dass der Granit, aus Quarz, Feldspath, Glimmer, bisweilen auch Hornblende bestehend, durch seine Zersetzung eine aus Kieselerde, Kalk, Thonerde, etwas Magnesia und bisweilen Kali bestehende Erde liefern muss. Die von der Zersetzung einfacherer Gesteine herrührende Erde dagegen, z. B. des kieselhaltigen Kalksteins, sind leichter und nur für

wenige Arten des Anbaues günstig; sie verlangen nach Chaptal Düngung und fördern nur unter nassen Himmelsstrichen die Vegetation. Die aus der Zersetzung der Trapparten und Basalte, die eine complicirte Zusammensetzung haben, entstehende Erde ist dagegen sehr fruchtbar.

Die Flüsse, sagt Chaptal ferner, nehmen in ihrem Laufe andere Wässer auf, welche die von ihnen fortgeschwemmten erdigen Substanzen mit dem Schlamme der ersteren mengen. Es ist bisweilen der Fall, dass das Schlammgemenge zweier Flüsse einen fruchtbareren Boden bildet als das der beiden einzelnen Flüsse.

Diess ist also ein Beweis, dass eine Erde, abgesehen von der organischen Substanz, um so fruchtbarer ist, je complicirter ihre Zusammensetzung ist.

Suchen wir nach der Ursache dieser Erscheinung, so finden wir bei den Schriftstellern nur unsichere und zweifelnde Erklärungen, die meisten begnügen sich sogar mit der blossen Angabe der Thatsache.

Die Agronomen, welche sich mit der Theorie beschäftigt haben, scheinen die Ursache der Fruchtbarkeit mehr in der physischen Beschaffenheit als in der chemischen Zusammensetzung zu suchen. So schreibt Davy, nachdem er beobachtet hatte, dass verschiedene Bodenarten die Feuchtigkeit der Atmosphäre mit ungleicher Energie anziehen, und indem er zu bemerken glaubte, dass die Erdarten, welche das meiste hygrometrische Wasser anziehen, die fruchtbarsten wären, der hygroskopischen Beschaffenheit die wichtigste Rolle bei der Fruchtbarkeit des Bodens zu. Aber Davy hat nicht dargethan, dass die hygrometrische Eigenschaft eines Bodens immer in Verhältniss zu seiner Zusammensetzung stehe.

Wenn die hygroskopische Beschaffenheit die vorzüglichste Ursache der Fruchtbarkeit der Bodenarten wäre (immer abgesehen von den organischen Substanzen, welche als Dünger dienen), so würde man nicht einsehen, warum die Vereinigung der drei vorher genannten Erden zur Bildung eines Bodens von bester Beschaffenheit nöthig wäre. In der That, eine gewisse Menge Thonerde in einem übrigens ganz kieselerdigen oder kalkigen Boden, ein gewisses Verhältniss zwischen den feinen und groben sandigen Theilen des Bodens würde die hygrosko-

pische Beschaffenheit und damit die Fruchtbarkeit herstellen. Aber diess wird durch keine Thatsache bestätigt.

Die hygroskopische Beschaffenheit eines ternär zusammengesetzten Bodens kann wohl ein Element der Fruchtbarkeit, aber blos ein secundäres, der chemischen Zusammensetzung untergeordnetes Element sein.

Die Eigenschaft der Bodenarten, durch die Sonnenstrahlen mehr oder weniger erhitzt zu werden, eine Eigenschaft, von welcher Davy ebenfalls glaubte, dass sie in Verhältniss zu ihrer Fruchtbarkeit stehe, scheint mir gleichfalls nur eine secundäre Ursache zu sein. Uebrigens handelte es sich bei den von Davy angeführten Fällen um Bodenarten, die durch Humus schwarz gefärbt waren, und Davy hat nicht genug Rücksicht auf den Einfluss des Humus als Dünger genommen.

Mir scheint es, dass das Gemenge der verschiedenen Erden, welche den Boden bilden, auf die Vegetation wirkt und die Fruchtbarkeit befördert, vermöge einer elektro-chemischen Kraft, deren Wirkung in sehr vielen anderen Fällen erkannt, hier aber noch nicht berücksichtigt worden ist. Es ist Thatsache, obwohl man dieselbe bis jetzt nicht gewürdigt hat, dass die Kieselerde, Thonerde und der Kalk, welche in eine gute fruchttragende Erde eingehen, nicht mit einander chemisch verbunden, sondern blos mit einander gemengt sein müssen (der Kalk als kohlensaurer). Ein dreifaches Kalk- oder Thonerdesilicat, in welchem die Kieselerde, Thonerde und Kalkerde in dem Verhältnisse enthalten wären, welches die beste Ackererde giebt, könnte selbst in der günstigsten Zertheilung keine wesentlich fruchtbare Erde geben. Wenn in einer fruchtbaren Erde, die aus einem Gemenge von Kieselerde, Thonerde und Kalk bestände, die Verbindung der drei Oxyde plötzlich erfolgte, so würde der Boden kalt und unfruchtbar werden. Nun ist es aber gewiss, dass in einem Gemenge von Kieselerde, Thonerde und Kalk eine Kraft vorhanden ist, vermöge deren diese Substanzen sich zu verbinden streben. Die Kieselerde und Thonerde sind im Verhältniss zum Kalk elektro-negative Körper und bei Anwesenheit derselben muss der Kalk die entgegengesetzte Elektricität annehmen. Je nachdem äussere Bewegungen und fremde Ursachen die Theilchen des Bodens einander nähern oder von einander entfernen und sie auf verschiedene Weise

gruppiren, werden sich elektrische Säulen bilden, es werden Entladungen stattfinden und die Erde wird so zu sagen belebt werden. Die elektrische Flüssigkeit, welche sie durchströmt, wird auf die Oeffnungen der Wurzelfasern einen Reiz ausüben, das Spiel der Organe anregen und die Absorption der Nahrungssäfte wird vor sich gehen. Die mit Feuchtigkeit imprägnirten Würzelchen und Wurzelfasern werden auf solche Weise zu Leitern, welche die Elektricität der Pflanze zuführen, die gewiss eben so nothwendig für das Leben ist als das Licht und die Wärme.

Das Verdienst einer Theorie besteht darin, dass sie die beobachteten Thatsachen erklärt, dass sie vorauszusehen gestattet, was unter gewissen Umständen eintreten wird, und dass sie im voraus diejenigen Umstände anzugeben gestattet, die man herbeiführen müsste, um eine günstige Anwendung u. s. w. davon zu machen.

Untersuchen wir, ob die von mir vorgeschlagene Theorie diese Bedingungen erfüllt.

Es sei eine kreidehaltige Erde gegeben. Um sie zu verbessern, mengt man sie mit thonhaltigem Mergel, dem vorwaltenden Kalk setzt man Kieselerde und Thonerde zu. Dem positiven Elemente, das allein vorhanden war, wird das fehlende negative zugesetzt.

Man könnte sagen, die Kreide sei so compact, dass die Wurzeln sie nicht zu durchdringen vermöchten, oder so zerklüftet, dass das Wasser wie durch ein Sieb hindurchginge und dass die Mergelung den Zweck habe, durch Veränderung ihrer physischen Constitution diese Beschaffenheit zu verändern.

Wenn aber der Mergel dazu diente, die Kreide zu zertheilen, um ihre physische Beschaffenheit zu verändern, so würde ein mehr oder weniger grober Kalksand diesen Zweck erfüllen, und doch ist es noch Niemandem in den Sinn gekommen, die Kreide durch Kalkstein verbessern zu wollen, während Godin v. St. Memin eine vortreffliche Vegetation mittelst eines Gemenges von Kreide von Meudon und Haidesand erzeugte.

Auf einem Chaptal zugehörigen Grundstücke war der thonige Boden wenig fruchtbar, unter demselben lag eine Schicht schwärzlicher Erde. Chaptal liess, diessmal auf empirische Weise verfahrend, den Boden tief ackern und die beiden Schich-

ten mengen. Gegen seine Erwartung wurde der Boden dadurch noch unfruchtbarer. Erst im fünften Jahre erlangte der Boden die frühere Fruchtbarkeit wieder, nachdem alles Eisen zu Oxyd geworden und die früher schwärzliche Erde tief gelb geworden war. Chaptal fragt dabei, ob das schwarze Oxyd an sich der Vegetation nachtheilig sei oder es durch Entziehung von Sauerstoff werde.

Nach unserer Theorie erklärt sich die Thatsache, und man hätte sie voraussehen können. Das schwarze Eisenoxyd ist bekanntlich eine Verbindung von Oxydul und Oxyd-oxydul (sesquioxyde), welche Körper indifferent gegen Kieselerde und Thonerde sind. Der Luft ausgesetzt, zersetzt sich die Verbindung und das Eisen geht in Oxyd über, welches fähig ist, sich mit der Kieselerde und Thonerde zu verbinden. Unter ähnlichen Umständen darf man also die Schichten nie mengen, weil man 5 Jahre verlor, um zu einem sehr gewöhnlichen Resultate zu kommen.

Die angenommene Theorie lässt sich auch sehr gut auf die Mergelung anwenden. Der Mergel ist kein einfaches Gemenge von Kieselerde und Thonerde mit kohlensaurem Kalk. Der Mergel hat Kalk- und Thonsilicate zur Grundlage, und einige Mineralogen betrachten ihn sogar als oryktognostische Species. Diess ist der Grund, weshalb die Pflanzen in einem Mergel, welcher der Luft nicht lange ausgesetzt gewesen ist, nicht vegetiren können, selbst wenn Kieselerde, Thonerde und Kalk sich in dem Verhältnisse einer guten Ackererde darin finden. Beim Liegen an der Luft zerstört die Kohlensäure die Verbindung zwischen den Erden und dann, aber auch nur dann erst, ist der Mergel zur Verbesserung des Bodens geeignet. Waltet dann das negative Element vor, wie in den Thonmergeln, so ist er vortrefflich für kalkhaltigen Boden, ist dagegen das positive vorherrschend, wie in den Kalkmergeln, so eignet er sich für thonig-sandigen Boden. *)

*) So eben habe ich in Erfahrung gebracht, dass ein äusserst fruchtbarer Urboden auf Cuba, der jährlich, ohne gedüngt zu werden, bis zu vier Zuckerrohrernten lieferte, aus kohlensaurem Kalk und Raseneisenstein (Eisenoxyd, wahrscheinlich mit Kieselerde und Thonerde) bestehe. Ich werde denselben analysiren. Diese Zusammensetzung entspricht meiner Theorie. Das Eisenoxyd würde die Stelle der nur in geringer Menge vorhandenen Kieselerde ersetzen.

Man hat wahrgenommen, dass die Salze der Erden und Alkalien, welche in gewisser Menge den Pflanzen nachtheilig sind, in kleinen Quantitäten einen günstigen Erfolg hervorbringen. Die Chemiker und Agronomen haben zu ermitteln gesucht, wie hier die Salze wirken. Einige glaubten, dass es mit gewissen Salzen bei den Pflanzen wie mit gewissen Nahrungsmitteln bei den Thieren sei und dass die Salze und selbst die Erden als Nahrungsmittel aufgenommen würden; andere dagegen glaubten, dass jene Substanzen blos als Reizmittel im Acte der Vegetation wirkten. Ohne zu leugnen, dass die erdigen Substanzen in die Masse der Vegetabilien übergehen können, um ihrem Baue Festigkeit zu geben, wie der phosphorsaure Kalk in den Knochen der Thiere, muss ich doch bemerken, dass die Gegenwart dieses oder jenes Salzes, mit wenigen Ausnahmen, nicht absolut nothwendig für die Vegetation ist. Die Boragineen und der Salat zum Beispiel, deren Extracte sehr viel Salpeter enthalten, wenn sie auf gedüngtem Boden wachsen, enthalten kaum merkliche Mengen davon, wenn sie ohne Düngung gebaut worden sind. Ich möchte deshalb lieber die Meinung der Physiologen annehmen, welche mit Decandolle glauben, dass die Salze blos als Reizmittel wirken. Da aber jene vagen Erklärungen, die in blossen Worten bestehen, in den Wissenschaften nicht zulässig sind, so verstehe ich hier unter Reiz das ausserordentliche Leitungsvermögen für die Elektricität, welches schon eine kleine Menge Salz dem Wasser ertheilt. Auf diese Weise scheint mir der Salpeter bei der Vegetation zu wirken, die er so ausserordentlich begünstigt. So wirkt wahrscheinlich auch der Gips, indem er das Wasser leitend macht für Elektricität, obgleich hier die Wirkungen complicirter zu sein und eine directe Untersuchung zu verdienen scheinen.

Wir haben bis jetzt den Kalk im freien Zustande angenommen, wo von Gemengen von Kieselerde, Thonerde und Kalk die Rede war, welche die Bodenarten bilden. Der Kalk ist aber in kohlensaurem Zustande. Diess ändert jedoch wesentlich nichts, da er auch so sich elektro-positiv gegen Kieselerde und Thonerde verhält. Dieser Umstand gestattet, eine wichtige Thatsache aus der Pflanzenphysiologie zu erklären. Der Kohlenstoff der Pflanzen wird zum grössten Theile, wo nicht

ganz, durch die Zersetzung der Kohlensäure erzeugt, welche sie nicht blos aus der Luft, sondern auch aus dem Boden aufnehmen, wie Decandolle glaubt. Diese vom Boden dargebotene Kohlensäure scheint in die Pflanzen im Entstehungsmomente überzugehen, wahrscheinlich in der Feuchtigkeit des Bodens aufgelöst. So wird sie von den Würzelchen aufgenommen und steigt mit den Säften auf. Aber wie bildet sich diese Kohlensäure? Man begreift, dass in gedüngtem Boden, dass in den oberen Schichten, welche die Luft durchdringen kann, sich Kohlensäure durch die Reaction des Sauerstoffes auf die organischen Reste bilden muss; aber wie erzeugt sich die Kohlensäure in den grossen Tiefen, bis zu denen die Wurzeln der Eichen, Cedern u. s. w. dringen? Wie können der Sauerstoff der Luft und die organischen Substanzen bis dahin eindringen? Nach unserer Theorie ist die Erklärung leicht. Die Kohlensäure erzeugt sich aus dem kohlensauren Kalke, auf welchen die Kieselerde und Thonerde eine fortwährende langsame Wirkung ausüben, um damit Silicate zu bilden *).

So würde demnach die Kieselerde in gewissen Tiefen und unter Umständen, die noch wenig bekannt sind, den kohlensauren Kalk zersetzen, während an der Oberfläche der Erde und unter dem Einflusse der äusseren Agentien die Silicate wieder durch die Kohlensäure zersetzt werden würden, welche durch die Reaction des Sauerstoffes auf die organischen Reste entsteht.

Dieser letzte Satz meiner Theorie, die Zersetzung der Silicate durch die äusseren Agentien und vorzüglich durch die Kohlensäure, kann nicht in Zweifel gezogen werden. Er ist von Becquerel unter Umständen erwiesen worden, wo die Cohäsionskraft sich dieser Zersetzung noch mehr entgegenzustellen schien, ich meine bei der Zersetzung des Feldspathes im Granit und der Bildung des Kaolins.

*) Die thierischen Düngerarten scheinen zur Zersetzung der Silicate beizutragen, nicht blos durch die Kohlensäure, welche sie in Folge der Absorption von Sauerstoff bilden, sondern auch indem sie Substanzen, wie die fetten Säuren, erzeugen, die ein Bestreben haben, sich mit dem Kalke zu verbinden und die Kieselerde auszuscheiden. Raspail scheint die kieseligen Versteinerungen, welche man in der Kreide findet, sehr glücklich durch die Einwirkung der verschütteten Thiere auf den kieselhaltigen Kalkstein erklärt zu haben.

Die Zersetzung des kohlensauren Kalkes durch die Kieselerde im Innern der Erde stützt sich gleichfalls auf Beobachtungen und Erfahrungen. Wenn man bei der Analyse einer Ackererde den groben Kieselsand durch Schlämmen abgesondert und den kohlensauren Kalk durch verdünnte Säuren entfernt hat, so findet man, dass die fein zertheilte Substanz, welche der Wirkung der Säuren widerstanden hat, weder Thonerde, wie Chaptal meint, noch Kieselerde, nach der Meinung Anderer, ist, sondern dass sie vorzüglich aus wahren Kalk-, Thonerde- und Eisenoxydsilicaten besteht.

Man könnte zwar einwerfen, dass diese Silicate vor aller Vegetation vorhanden gewesen seien und dass es directer Beweise bedürfe, um darzuthun, dass sie neuester Bildung seien und sich noch täglich erzeugten. In letzterer Beziehung aber berufe ich mich auf die schönen Untersuchungen Becquerel's und die Mineralien, welche er künstlich im Laboratorio dargestellt hat, mit allen Charakteren der natürlichen, so wie auf die künstliche Bildung des Feldspathes durch Caguiard de Latour.

Endlich könnte man meiner Theorie noch einen Einwurf machen. Wenn die gemengten Erden vermöge elektro-chemischer Kräfte wirken, weshalb sind dann drei Erden erforderlich? Würden nicht Kieselerde und Kalk, oder Kalk und Thonerde hinreichen, um in jedem Elemente des Gemenges einen Zustand entgegengesetzter Elektricität hervorzubringen? Auch auf diesen Einwand lässt sich durch Thatsachen antworten, die allen Mineralogen bekannt sind. Es ist gewiss, dass die binären Silicate seltener in der Natur vorkommen als die ternären und dass ihre Masse weit unbeträchtlicher ist. Die Kieselerde hat also mehr Neigung, sich mit Kalk und Thonerde zugleich als mit jeder dieser Erden einzeln zu verbinden. Hierdurch begreift man, wie die Vereinigung der drei Erden nothwendig wird, um einen Boden von der grössten Fruchtbarkeit zu erzeugen. Ich werde diese Ideen später durch directe Versuche prüfen.

LIV.

Ueber den gegenwärtigen Zustand der organischen Chemie.

Von

Dumas und Liebig.

(Gelesen von Dumas in der Pariser Academie der Wissenschaften am 23. Octbr. 1837. *Compt. rend. V.*)

Es sind kaum sechzig Jahre verflossen seit jener denkwürdigen Periode, wo man eben in der Mitte dieser Versammlung selbst die ersten Versuche des so fruchtbaren chemischen Lehrgebäudes auftreten sah, welches wir dem Genie Lavoisier's verdanken. Dieser kurze Zeitraum hat hingereicht, die schwierigsten Fragen der mineralogischen Chemie gründlich zu studiren, und es kann sich ein jeder leicht überzeugen, dass dieser Zweig unseres Wissens fast Alles besitzt, was er mit den Mitteln, über welche er verfügt, zu erlangen im Stande ist.

Diese nicht zu leugnende Thatsache ist auch leicht zu erklären. Die mineralogische Chemie begreift die Geschichte der einfachen Körper in sich, die ihrer binären und der salinischen Verbindungen. Die Elementarkörper theilen sich nun in mehrere sehr natürliche Gruppen, der Art, dass, wenn man aufmerksam die Eigenschaften des einen Körpers aus diesen Gruppen studirt, man fast stets die des benachbarten Körpers voraussehen, ahnen kann. Das Studium des Sauerstoffes lehrt uns die Geschichte des Schwefels; die des Chlors genügt, um uns bis in die kleinsten Details mit denen des Jods bekannt zu machen.

So ist diese Arbeit, welche Anfangs die menschlichen Kräfte zu übersteigen schien, denn es handelte sich um nichts Geringeres als Tausende von Substanzen, unterschieden durch Anblick und Eigenschaften, zu untersuchen, zu analysiren; so ist diese Arbeit in weniger als einem halben Jahrhundert vollendet, und kaum sind hin und wieder noch einige Lücken auszufüllen.

Die Chemiker haben erkannt, dass in den Mineralsubstanzen Körper sind, welche sich wie Elemente verhalten; dass diese Körper sich unter einander verbinden, diese Verbindungen sich wieder von Neuem vereinigen können: und in diesen

drei Reihen von Substanzen hat man ein Mittel gefunden, natürliche Gruppen zu bilden, welche ihr Studium leicht und kurz, und zugleich ausgedehnt und philosophisch machen.

Was man hierbei Element oder unzerlegbaren Stoff nennt, gilt als solcher allerdings und in Bezug auf unsere gegenwärtige Kenntniss. Man hat damit die Frage nicht entscheiden, man hat vielmehr das Gebäude der Wissenschaft so aufbauen wollen, dass, wenn auch die Elemente später zersetzt werden sollten, in dem ganzen Baue, ungeachtet der veränderten Grundlage, nichts gestört werden würde. Man sieht leicht ein, dass man aus den vier und funfzig bis jetzt bekannt gewordenen Elementen, mittelst weniger Verbindungsgesetze, indem man alle binären Zusammensetzungen oder alle möglichen Salze bildete, nicht nur alle schon bekannten Zusammensetzungen der unorganischen Natur, sondern auch eine grosse Zahl analoger Verbindungen hervorbringen könnte.

Wie aber soll man diese Kenntniss mit Erfolg auf die organische Chemie anwenden? Hier begegnen wir nicht weniger Arten als in der mineralischen Chemie, und sie sind nicht minder verschieden, während man statt der vier und funfzig Elemente kaum 3—4 in der Mehrzahl der Verbindungen antrifft. Mit einem Worte, wie kann man mit Hülfe der Gesetze der unorganischen Chemie die so mannigfaltigen Erzeugnisse der organischen Wesen ordnen und erklären, die fast alle aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen, zu welchen bisweilen noch der Stickstoff kommt?

Diess war eine grosse und wichtige Frage der philosophischen Naturforschung, eine Frage, die sehr geeignet war, den Wetteifer der Chemiker anzuregen, denn ihre Beantwortung versprach der Wissenschaft die schönsten Triumphe. Das Geheimniss der Vegetation und des thierischen Lebens schienen durch ihre Beantwortung sich entschleiern zu müssen, sie schien den Schlüssel zu enthalten aller jener so plötzlichen und eigenthümlichen Umwandlungen der Materien, welche in den Thieren und Pflanzen erfolgen, ja mehr noch, es schien dadurch möglich zu werden, sie in unsern Laboratorien nachzubilden.

Nun, wir scheuen uns nicht, es auszusprechen, und es ist von unserer Seite keine leichtsinnige Aeusserung: diese grosse und schöne Frage ist jetzt gelöst. Es brauchen nur noch alle

Folgerungen daraus entwickelt zu werden, zu welchen ihre Lösung führt. In der That, wenn man einen Chemiker, ehe dieser neue Weg eröffnet war, um seine Meinung über die organischen Körper gefragt hätte, wie gross auch sein Genie gewesen sein möchte, er würde gewiss nichts haben ersinnen können, was verdiente, mit den einfachen, regelmässigen und schönen Gesetzen verglichen zu werden, welche die Erfahrung uns seit einigen Jahren kennen gelehrt hat. In der That, um mit drei oder vier Elementen so mannigfaltige und vielleicht noch mannigfaltigere Verbindungen hervorzubringen als die sind, welche das Mineralreich darbietet, hat die Natur einen eben so einfachen als unerwarteten Weg eingeschlagen, indem sie aus den Elementen Verbindungen bildete, die selbst alle Eigenschaften elementarer Körper besitzen.

Diess ist nach unserer Ueberzeugung das ganze Geheimniss der organischen Chemie.

Es besitzt also die organische Chemie ihre Elemente für sich, die bald die Rolle des Chlors und Sauerstoffs in der Mineralchemie, bald dagegen die der Metalle spielen. Cyan, Amid, Benzoyl, die Radicale des Ammoniaks, der fetten Körper, der Alkohole und ähnlicher Substanzen, das sind die wahren Elemente, mit welchen die organische Chemie zu thun hat, nicht aber die letzten Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, Elemente, die nur erst zum Vorschein kommen, wenn jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden ist.

Die Mineralchemie begreift nach unserer Ansicht alle Körper, welche aus der directen Verbindung der eigentlich sogenannten Elemente entstehen; die organische Chemie dagegen umfasst alle Wesen, die aus zusammengesetzten Körpern bestehen, welche sich als Elemente verhalten. In der Mineralchemie sind die Radicale einfach, in der organischen sind sie zusammengesetzt; diess ist der ganze Unterschied. Die Gesetze, nach welchen die Verbindungen, die Gesetze, nach welchen die Reactionen erfolgen, sind übrigens die nämlichen in beiden Zweigen der Chemie.

Vielleicht dürfen wir vermöge eines Vorausblickes in die Zukunft, wie er vom philosophischen Standpuncte aus erlaubt ist, hinzufügen, dass von den beiden bezeichneten Theilen der

Chemie nicht derjenige der am mindesten weggerückte ist, von welchem man es glaubt.

In der That, wenn die Radicale der Mineralchemie, wenn der Sauerstoff, der Schwefel, die Metalle zusammengesetzte Körper sind, so vermag Niemand vorauszusagen, wenn und wie ihre Zerlegung möglich sein werde. Wenn sie möglich ist, so fordert diese Zerlegung die Anwendung von Kräften, die uns unbekannt sind.

In der organischen Chemie ist die Schwierigkeit geringer; hier findet gerade der umgekehrte Fall statt. Hier weiss man, dass die Radicale zusammengesetzt sind. Die Kunst des Chemikers besteht hier darin, sie so zu behandeln, dass ihre Zerstörung vermieden wird, wodurch sie auf den mineralischen Zustand, d. h. auf die Stufe wirklich unzersetzbarer Elemente wieder zurückgeführt werden. Dieser Uebergang der organischen zusammengesetzten Elemente in ihre einfachen unorganischen Elemente lässt sich voraussehen und verhüten, denn er findet nach leicht zu fassenden Gesetzen statt. Auch ist es fast in allen Fällen möglich, ein organisches Radical wieder zu erkennen und es aus einer Verbindung in eine andere überzuführen, ohne dass es sich in seine unorganischen Elemente zerlegt.

Die organische Chemie bietet uns also, unserer Ansicht gemäss, Radicale dar, welche dieselbe Rolle wie die Metalle spielen, andere, welche die Stelle des Sauerstoffs, des Chlors und des Schwefels u. s. w. vertreten. Diese Radicale verbinden sich unter einander oder mit den eigentlich sogenannten Elementen, und erzeugen dadurch, nach den einfachsten Gesetzen der Mineralchemie, alle organischen Verbindungen.

Diese Radicale zu entdecken, zu studiren, zu charakterisiren, diess ist seit zehn Jahren unser tägliches Studium gewesen. Von gleicher Hoffnung belebt, denselben Weg verfolgend, derselben Mittel uns bedienend, haben wir meist gleichzeitig die gleichen Substanzen oder sehr ähnliche untersucht, und die gefundenen Thatsachen unter demselben Gesichtspuncte betrachtet. Zuweilen jedoch schienen sich unsere Ansichten zu trennen, und dann erhoben sich zwischen uns in der Wärme des Kampfes mit der Natur Discussionen, deren Lebhaftigkeit wir beiderseits bedauern. Wer möchte aber die Nützlichkeit solcher Discussionen, ja ihre Nothwendigkeit leugnen? Wie viel

schöne Entdeckungen haben sie bereits angeregt und werden sie noch künftig anregen? In jeder im Werden begriffenen Wissenschaft erheben sich solche Debatten, neu aber in der Geschichte der Wissenschaften soll die Art sein, wie wir dieselben zu schliessen gedenken.

In der That, als wir die Fragen, welche uns trennen, in einigen freundschaftlichen Besprechungen behandeln konnten, fanden wir sehr bald, dass wir in allen Principien einig waren und in der Anwendung derselben nur so wenig von einander abwichen, dass eine Vereinigung leicht schien.

Wir fanden jetzt, dass wir vereinigt eine Arbeit übernehmen könnten, die jeder von uns einzeln gescheut haben würde, die natürliche Classification nämlich der organischen Substanzen, die gründliche Erörterung der dabei zulässigen Radicale und die Auseinandersetzung ihrer directen oder secundären Charaktere, mit einem Worte die chemische Philosophie der organischen Substanzen.

Folgendes ist der Gang, den wir zu verfolgen beschlossen haben. Wir werden alle noch nicht analysirten Substanzen analysiren. Wir werden alle bekannt gemachten Analysen sorgfältig prüfen, und ersuchen die Chemiker, welche sich mit dieser Art von Untersuchungen beschäftigen, die unsrigen derselben Probe zu unterwerfen. Es giebt für Alle nichts Nöthigeres als sichere Analysen, die man mit vollkommenem Vertrauen anwenden kann bei systematischen Auffassungen, die häufig von spätern Erfahrungen bestätigt worden sind und den glücklichsten Untersuchungen als Ausgangspunct dienen.

Aber diese zahlreichen Analysen, diese beharrlichen Prüfungen bilden nur den kleineren Theil der Aufgabe, welche wir uns gestellt haben. Da unser Hauptzweck ist, jeden Körper wohl zu charakterisiren und festzusetzen, zu welchem Radical er in Beziehung steht, so werden wir alle Sorgfalt darauf verwenden, die jeder von uns untersuchten Substanz eigenthümlichen Reactionen ins Licht zu setzen.

Die Elementaranalyse jedes Körpers, die Bestimmung seines Atomgewichtes, das Studium seiner wichtigsten Reactionen, diess werden die Grundlagen unserer Arbeit sein. Die Erörterung der in dieser Richtung beobachteten Charaktere und die Begrüdung der zusammengesetzten Radicale, aus welchen sich diese Charaktere erklären, diess ist das Ziel der Arbeit.

Die Personen, welche wissen, wie viel Substanzen man schon in der organischen Chemie zählt, wie viel neue täglich entdeckt werden, mögen vielleicht unsern Plan für ganz chimärisch halten, wenn sie besonders die Schwierigkeiten kennen, welche die kleinsten Untersuchungen in der organischen Chemie so häufig entgegenstellen. Auch würden wir ungeachtet unseres Eifers zur Arbeit, ungeachtet aller Thätigkeit, die wir gewiss auf diesen Gegenstand verwenden werden, es für unumgänglich nöthig gehalten haben, den auseinandergesetzten allgemeinen Plan sehr zu beschränken, wenn wir nicht seit langer Zeit Sorge dafür getragen hätten, uns Mitarbeiter vorzubereiten, deren Eifer unsere Erwartungen nicht täuschen wird.

Wir haben bereits unsere Laboratorien allen jungen Leuten geöffnet, die von wahrer Liebe zur Wissenschaft beseelt waren, sie haben alles sehen können, alles kennen lernen. Wir haben unter ihren Augen gearbeitet und sie unter den unsrigen arbeiten lassen, so dass wir uns mit jungen Nacheiferern umgeben haben, Hoffnungen der Wissenschaft, deren Arbeiten sich mit den unsrigen vereinigen und mit ihnen ein Ganzes bilden werden, denn sie werden in demselben Sinne gedacht und mit denselben Mitteln ausgeführt sein.

Durch dieses glückliche Zusammenwirken, dessen Umfang wir täglich zu vergrössern suchen werden, hoffen wir das begonnene Werk zu Ende zu führen.

Es wird uns erlaubt sein hinzuzufügen, dass bei einer so schwierigen Arbeit als die ist, welcher wir uns widmen, wir gar sehr der Unterstützung durch Personen bedürfen werden, die im Stande sind, organische Producte, die durch ihre Reinheit, Krystallisation oder die Bestimmtheit ihres Ursprunges ausgezeichnet sind, zu unserer Disposition zu stellen. Wir richten in dieser Hinsicht eine directe Bitte an alle Freunde der Wissenschaft und hoffen, dass dieser Wunsch nicht vergebens ausgesprochen sein wird.

Es handelt sich hier nicht um eine im persönlichen Interesse oder in dem einer engherzigen Eitelkeit unternommene Arbeit. Nein, durch ein in der Geschichte der Wissenschaften vielleicht unerhörtes Zusammentreffen von Umständen handelt es sich um ein Werk, für das wir alle Chemiker Europa's zu interessiren hoffen.

Die brittische Association für die Fortschritte der Wissenschaften hat in ihrer letzten zu Liverpool gehaltenen Versammlung den Wunsch ausgesprochen, dass ihr ein Ueberblick des gegenwärtigen Zustandes der organischen Chemie von Hr. Liebig und mir in der nächsten Versammlung vorgetragen werden möchte. Die Mitwirkung und die Geneigtheit der englischen Gelehrten sind also für unser Werk gewonnen. Die Stellung Hrn. Liebig's versichert uns die Theilnahme (*bonne volonté*) der Chemiker des Nordens von Europa. Was mich betrifft, so glaubte ich nicht zu viel zuzusichern, wenn ich die Mitwirkung der französischen Chemiker versprach und die Versicherung gab, dass die Academie unsere Untersuchungen mit allen Kräften unterstützen und die Mittheilung derselben mit dem Wohlwollen aufnehmen werde, von welchem sie uns schon so viele Beweise gegeben hat.

LV.

Ueber die Constitution der organischen Säuren.

I. *Ueber die Constitution der organischen Säuren.*

Von

Dumas und Liebig.

(*Compt. rend. T. V. pag. 863.*)

Zu der Zeit, als die Elementaranalyse durch die HH. Gay-Lussac und Thénard jenen Grad von Genauigkeit erlangte, der es ihren Nachfolgern möglich gemacht hat, gewisse Anwendungen davon auf das Studium der Zusammensetzung organischer Körper zu machen, unternahmen jene berühmten Chemiker die Analyse des citronensauren Kalkes. Später bestimmte Berzelius die Zusammensetzung der Citronensäure und des citronensauren Bleioxydes; die Zusammensetzung dieser Säure schien dadurch unabänderlich festzustehen. Indess fand Berzelius selbst durch spätere Untersuchungen, dass die Citronensäure, angesehen als $C_4\ H_4\ O_4$, wie es bisher geschehen, Salze von sehr ungewöhnlichen Eigenschaften hervorbringen würde. Das Natron- und das Barytsalz, z. B. bis 200° C. erwärmt, verlieren Wasser, welches sie vorher nicht enthielten. Die Säure scheint daher zersetzt zu sein. Wenn man indess

diese Salze mit Wasser zusammen bringt, so findet man in ihnen wieder die gewöhnliche Citronensäure mit allen ihren Eigenschaften. Diese scheinbare Beweglichkeit der Elemente in der Citronensäure hat Aufsehen bei allen Chemikern erregt. Es giebt wohl nur wenige, die nicht, in der Hoffnung, die richtige Erklärung hiervon zu finden, einige Versuche angestellt hätten. Wir haben geglaubt, die Untersuchung dieser grossen Schwierigkeit sei eine der ersten Aufgaben, die uns bei dem unternommenen allgemeinen Studium beschäftigen müsse.

Wir glauben sie gelöst zu haben. In der That haben wir gefunden, dass man bei gehöriger Vorsicht den meisten citronensauren Salzen dieselbe Menge Wasser entziehen kann, welche das Natron- und Barytsalz in den Versuchen von Berzelius verloren. Man muss daher annehmen, dass das Wasser nicht wirklich zur Zusammensetzung der Citronensäure gehöre. Indessen, diess angenommen, so bleibt noch die Schwierigkeit, zu erklären, wie bei den Versuchen von Berzelius, eben so wie bei den unsrigen, jedes Atom Citronensäure um ein Drittel Atom Wasser verliere und niemals mehr. Diese Schwierigkeit kann nach den älteren Ansichten über die Natur der Säuren nur durch die Voraussetzung beseitigt werden, dass das Atom der Citronensäure zu verdreifachen wäre, man also in den neutralen citronensauren Salzen in der That 3 Atome Basis habe. Man würde dann folgende Reihe erhalten:

Die wahre Säure:	$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$
Getrocknete „	$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\,H_2\ O$
Krystallisirte „	$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\,H_2\ O + 2\,H_2\ O$
Wahre Salze	$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\,Ba\,O;\ 3\,Na\,O;\ 3\,Ag\,O.$

Nach Aufstellung dieser Puncte haben wir uns mit einer Untersuchung gleicher Ordnung beschäftigt, die durch die neueren Untersuchungen von Biot und Fremy und durch einige noch nicht bekannt gemachte Versuche Peligot's erhoben worden ist. Die für die Weinsäure angenommene Formel passt nämlich nicht mehr auf alle von ihnen beobachteten Resultate. Zufolge der Analyse von Berzelius ist die Weinsäure $C_4\ H_4\ O_5$. Diese Analysen sind an sich nicht zweifelhaft, allein wir haben starke Gründe, zu glauben, dass die Weinsäure, eben so wie die Citronensäure, Wasser auf Kosten ihrer eigenen Bestandtheile zu verlieren vermag.

Um diese Ansicht festzustellen, haben wir viele Analysen mit dem Brechweinstein angestellt und uns dadurch überzeugt, dass derselbe zwei Atome Wasser verliert, die er nicht enthält. Jedes Atom Säure, welches in die Zusammensetzung des Brechweinsteins eingeht, verliert also ein Atom Wasser. Statt den Brechweinstein zu repräsentiren durch:

$$C_8\ H_8\ O_{10},\ KO,\ Sb_2\ O_3$$

muss man vielmehr schreiben:

$$C_8\ H_4\ O_8,\ KO,\ Sb_2\ O_3,\ H_4\ O_2.$$

Die beiden Atome entweichen bei 220° C. und sind unabhängig von dem Krystallwasser des Brechweinsteins.

Die Mekonsäure und Cyanursäure bieten ähnliche Erscheinungen dar.

Hier ist also eine neue Classe von Erscheinungen, welche allgemein zu werden strebt und welche folgendes Gesetz zu entwickeln scheint:

Bei der Citronen-, Wein-, Mekon- und Cyanursäure kann jedes Atom Sauerstoff der Basen ein Atom Sauerstoff (der Säuren) verdrängen und ersetzen, indem dieses als Wasser entweicht. Diese Salze stellen also nicht Salze mit Ueberschuss an Basis dar, sondern Salze von gleicher Ordnung mit den gewöhnlichen phosphorsauren.

Man erlaube uns hinzuzufügen, dass diese merkwürdigen Erscheinungen sich einfacher und allgemeiner auffassen lassen, wenn man die genannten Säuren als Wasserstoffsäuren einer neuen Art betrachtet.

Die Weinsäure z. B., angesehen wie bisher, giebt die Formeln:

Wahre Säure	$C_4\ H_4\ O_5$
Wasserhaltige Säure	$C_4\ H_4\ O_5,\ H_2\ O$
Neutr. Kalisalz	$C_4\ H_4\ O_5,\ K\ O$
Weinstein	$C_4\ H_4\ O_5,\ KO + C_4\ H_4\ O_5,\ H_2O$
Brechweinstein	$2C_4\ H_4\ O_5 + KO + Sb_2\ O_3.$

Diese verwickelten Formeln werden sehr einfach, wenn man sie schreibt:

Wasserstoffsäure	$C_8\ H_4\ O_{12}\ ,\ H_8$
Neutrales Kalisalz	$C_8\ H_4\ O_{12}\ \left\{\begin{matrix}K_2\\H_4\end{matrix}\right\}$
Weinstein	$C_8\ H_4\ O_{12}\ \left\{\begin{matrix}K\\H_6\end{matrix}\right\}$
Wasserfreier Brechweinstein	$C_8\ H_4\ O_{12}\ \left\{\begin{matrix}K\\Sb_2\end{matrix}\right\}$

Hieraus sieht man, dass es wasserfreie Weinsäure nicht ebt, dass man ein Radical annehmen muss, welches mit H_8 ie Wasserstoffsäure neuer Art ausmacht.

Diess angenommen, werden alle Verbindungen des Weinure-Radicals ausgedrückt, wenn man sagt, dass in diesen erbindungen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch sein equivalent an Metall ersetzt werde, wie diess bei allen ähnhen Ersetzungen der Fall ist.

Wir können ohne Mühe zeigen, dass sich auch die Cionensäure, Mekonsäure und Cyanursäure als Wasserstoffsäun betrachten lassen. Man findet in unserer Abhandlung eine perimentelle Discussion dieses neuen Gesichtspunctes, welcher n Ansichten Dulong's über die Oxalsäure eine unerwartete usdehnung giebt.

LVI.

Ueber das diabetische Ferment.

Von

T. A. Quevenne.

(*Journ. d. Pharm. Jan. 1838.*)

Bei Untersuchung eines diabetischen Urins richtete ich meine sondere Aufmerksamkeit auf einen Absatz, der sich beim Austzen desselben an die Luft bildete.

Dieser Absatz erschien als ein grauweisser, ziemlich contenter Rahm, der unten an den Wänden des Gefässes anhing. ohl gewaschen und in Wasser aufbewahrt, gab er kein Zeien von Veränderung, aber nach Zusatz von ein wenig Zucker igte er sogleich die Zeichen einer Gährung, die sehr lebft wurde.

Wenn man dieses diabetische Ferment, welchem bis jetzt nig Aufmerksamkeit geschenkt worden zu sein scheint, undem Mikroskope betrachtet, so sieht man, dass es gleichissig aus Kügelchen besteht, die im Allgemeinen ziemlich rund er sehr wenig oval sind, von einem schwarzen Kreise umgen zu sein und auf ihrem durchscheinenden Mittelpuncte en andern kleinen wenig sichtbaren schwarzen Kreis zu ha-

ben scheinen. Die Grösse dieser Kügelchen variirt von $\frac{1}{4}$ — eines Hunderttheilmillimeters. Sie widerstehen den stärksten Reagentien sehr kräftig. Wenn man sie z. B. mit einer Auflösung von Aetzkali sieden lässt, so vermindern sie zwar ihr Gewicht bedeutend, aber sie werden doch nicht vollständig aufgelöst, denn man findet sie unter dem Mikroskope als sehr blasse und zusammengehäufte Kügelchen wieder. Ammoniak greift sie minder stark als Kali an. Die Kügelchen scheinen auch den stärksten Säuren zu widerstehen, denn nach mehrstündigem Verweilen in concentrirter Schwefelsäure erschienen sie unter dem Mikroskope blos etwas blässer. Die Beobachtung dieses Fermentes erregte in mir den Wunsch, es mit andern Arten von Ferment zu vergleichen, und diese Vergleichung hat ergeben, dass die Absätze, welche sich in den der geistigen Gährung unterworfenen Flüssigkeiten bilden und die man in der letzten Zeit als eben so viele verschiedene Fermente betrachtet hat, alle dieselbe mikroskopische Organisation zeigen. Es sind Kügelchen, die je nach ihrem Ursprunge blos innerhalb gewisser Grenzen in der Grösse variiren. Das Ferment scheint hiernach ein besonderer, aus Kügelchen bestehender, aber immer identischer Körper zu sein, der sich auf Kosten von Substanzen erzeugt, welche in der Chemie als verschieden betrachtet werden.

Diess ist die Folgerung, zu welcher die mikroskopische Untersuchung des Fermentes geführt hat. Es bleibt nun zu wissen übrig, ob die Chemie diese Uebereinstimmung bestätigen oder vielleicht die Existenz mehrerer Arten von Ferment nachweisen wird, die einige geringe Abweichungen von einander zeigen, wie die verschiedenen Arten von Gummi, Zucker u. s. w.

Diess ist eine Frage, mit deren Lösung ich mich gegenwärtig beschäftige. *)

*) Die Resultate einer ausführlichen Untersuchung des Verf. über die verschiedenen Arten der Hefe werden schon in den nächsten Heften d. J. erscheinen. E.

LVII.

Synaptās.

In der Sitzung der *Société de Pharmacie* vom 2. Mai J. legte Robiquet den Stoff aus den Mandeln vor, welcher besondere Eigenschaft besitzt, durch seine Reaction auf das nygdalin unter Mitwirkung des Wassers das flüchtige Bitmandelöl zu liefern. Robiquet hat diesem Stoffe den Namen *maptas* (Συνάπτω, ich vereinige) gegeben, weil er so zu san das gemeinschaftliche Band zwischen Amygdalin und Wasser giebt.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Synaptas sind gende:

1) Es ist gelblich-weiss, bald brüchig und glänzend wie trockneter Kleber, bald undurchsichtig und schwammig wie rcocolla.

2) Es ist sehr löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich Alkohol.

3) Es gerinnt in der Wärme bei etwa 60° C., wenn es Wasser aufgelöst ist.

4) Die Auflösung wird weder von Säuren noch von essaurem Bleioxyd gefällt.

5) Mit Gerbstoff giebt es einen bedeudenden Niederschlag.

6) Es besitzt nicht wie das Diastas die Eigenschaft der ärke, mit 60° heissem Wasser einen Kleister zu bilden.

7) Es wirkt sehr stark auf das Amygdalin, selbst bei 80° C.

8) Die Auflösung, der Berührung der Luft ausgesetzt, erdet bald eine deutliche Zersetzung, sie trübt sich von Tag Tag mehr und nimmt einen stinkenden Geruch an. Mit der it bildet sich ein weisser starker, sehr reichlicher Niederschlag.

9) Der Wirkung der Wärme ausgesetzt, schwillt das Syntas wenig auf, giebt empyreumatisches Oel und ein saures Proct, welches etwas Ammoniak enthält. Diese saure Beschafnheit liess Robiquet fürchten, dass das Synaptas etwas sigsäure von seiner Bereitung zurückgehalten haben könne. llein mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, erdet es eine Art von Erweichung und lässt sich dann zer-

rühren, ohne dass ein Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar wäre; auch entbindet sich dabei keine schweflige Säure.

10) Ein Tropfen Jodtinctur bewirkt in der Auflösung des Synaptas augenblicklich eine sehr intensive rosenrothe Färbung ohne Bildung eines Niederschlages.

Die von Robiquet angegebene Bereitungsweise ist folgende: Süsse Mandelkleie, die vom Oele befreit ist, wird in dem doppelten Gewichte reinen Wassers zerrührt und das Gemenge nach zweistündiger Maceration allmählig ausgepresst. Man filtrirt dann die Flüssigkeit, fällt die sogenannte eiweissartige Substanz und Essigsäure, filtrirt von Neuem, um das Gummi mittelst essigsauren Bleies auszufällen, das durch eine dritte Filtration entfernt wird, und schafft endlich das überschüssige Bleisalz durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas weg. Hierbei ist es nöthig, rasch zu verfahren. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird mittelst der Luftpumpe entfernt, man filtrirt nochmals, um das Schwefelblei abzusondern, und fällt endlich das Synaptas durch einen hinreichenden Zusatz von Alkohol. Der Zucker bleibt aufgelöst, der Rückstand wird gesammelt, mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet.

Journ. d. Pharm. Jun. 1838.

LVIII.

Künstliche Mineralien.

(Report of the sixth meeting of the british association etc.)

Hr. Crosse gab der Versammlung der brittischen Naturforscher von 1837 Nachricht von einigen Versuchen über die Wirkung lang anhaltender galvanischer Wirkungen von geringer Intensität auf die Bildung von Krystallen und andern den natürlichen Mineralien ähnlichen Producten. Seine Versuche sind angestellt worden, ohne dass er mit den gleichartigen von Becquerel bekannt gewesen wäre. Indem Hr. Crosse einen galvanischen Strom von Batterien mit verschiedener Combination von Platten, wobei blosses Wasser als Erreger diente, durch Auflösungen von kohlensaurem Kalk leitete, erhielt er rhomboëdrische Krystalle von dieser Substanz, die sich um den negativen Pol absetzten. Als er in einem dieser Versuche ein

Stück Backstein 4 bis 5 Monate lang mit der Lösung befeuchtet gehalten hatte, fand er nach Verlauf dieser Zeit sehr schöne prismatische Krystalle, die er für Arragonit hielt, an dem Theile des Backsteins abgesetzt, der, ohne ihn jedoch eigentlich zu berühren, am positiven Pole lag, während sich am negativen Pole etwas abgesetzt hatte, was er für gewöhnlichen kohlensauren Kalk hielt. In einem ähnlichen Experimente, das mit Kieselfluorwasserstoffsäure angestellt wurde, zeigten sich, nachdem sich Blei am negativen Pole abgesetzt hatte, kleine Krystalle, die er für Kieselerde hielt, an dem äussersten Theile des abgesetzten Bleies, und bei Entfernung des Bleies am positiven Pole fand sich nach 2 - 3 Monaten am untern Theile des Backsteins ein Krystall, der ein durchsichtiges sechsseitiges Prisma, mit einer sechsseitigen Pyramide zugespitzt, darstellte, aber doch zu weich war, um Glas zu ritzen. Ein zweiter schön gebildeter Krystall, der $^3/_{16}$ Zoll lang und $^1/_{16}$ Zoll breit war, ritzte Glas sehr leicht, nachdem er einen oder zwei Monate an einem trocknen Orte gelegen hatte. Herr Crosse machte ähnliche Versuche mit Auflösungen von Kalisilicat und erhielt dabei unvollkommene hexaëdrische Krystallisationen, die er für kieselerdige und in einigen Fällen chalcedonartige Absätze hielt.

Folgende sind die Mineralsubstanzen, welche er, ausser den schon genannten, durch elektrische Wirkungen gebildet zu haben glaubt:

Rothes Kupferoxydul in undurchsichtigen und durchsichtigen Krystallen.
Krystalle von Kupfer und Silber in Würfeln und Octaëdern.
Krystallisirtes arseniksaures und kohlensaures Kupferoxyd.
Phosphorsaures Kupferoxyd.
Graues Schwefelkupfer.
Schwefelsilber.
Krystallisirtes kohlensaures Bleioxyd.
Gelbes Bleioxyd.
Warzenförmiger kohlensaurer Kalk.
Warzenförmiges schwarzes Eisenoxyd.
Schwefeleisen.
Schwefelantimon (Kermes).
Krystallisirter Schwefel.

LIX.

Auffindung von Selen im Schwefel.

Ebelmen (*Ann. d. Mines, 1837. VI. livr.*) schlägt dazu folgendes Verfahren vor: Man erhitzt den gepulverten Schwefel mit überschüssigem Mangansuperoxyd und sammelt die sich entwickelnden Gase in Wasser auf. Schüttelt man die Auflösung der schwefligen Säure mit Mangansuperoxyd, so verschwindet ihr Geruch. Ist Selen in dem untersuchten Schwefel enthalten, so entbindet die Flüssigkeit dann einen sehr starken Rettiggeruch. Es scheint, dass das Selen dabei in Oxyd übergeht, das neben der schwefligen Säure in der Auflösung existiren kann. Diess ist nicht überraschend, da die Selensäure selbst nicht von der schwefligen Säure zersetzt wird. Mit 10 Grammen Schwefel, deren Selengehalt durch die gewöhnlichen Mittel nicht leicht nachzuweisen ist, kann man einem halben Liter Wasser einen sehr starken Selengeruch ertheilen, der sich an der Luft sehr lange erhält.

LX.

Analyse der Manganerze.

Von

Ebelmen.

(*Ann. d. Mines, 1837. VI. livr.*)

Bei der Analyse eines Manganerzes habe ich zur Bestimmung der Menge von Sauerstoff, welche dem durch Salzsäure daraus entwickelten Chlor entspricht, ein leicht ausführbares Verfahren angewandt, das mir einer grossen Genauigkeit fähig scheint. Es besteht darin, dass man das durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Mineral entwickelte Chlor in eine von Schwefelsäure ganz befreite Auflösung von schwefliger Säure leitet und die sich erzeugende Schwefelsäure mittelst salzsauren Baryts bestimmt. Man bringt ein Gramm des zu untersuchenden Minerals gröblich gepulvert in ein Kölbchen, giesst die nöthige Menge reiner Salzsäure darauf und setzt ein zweimal gebogenes Rohr auf, dessen längerer Schenkel in eine Auflösung von schwefliger Säure taucht, welche sich in einem etwa

8 Unzen fassenden Ballon mit plattem Boden befindet, den man bis zu $^2/_3$ füllt.

Man kann das Chlor sehr rasch entwickeln lassen, die Absorption ist immer vollständig, so lange sich nur schweflige Säure in der Auflösung befindet, was man leicht bemerkt, wenn man das Gesicht dem Halse des Ballons nähert. Gegen Ende der Operation, wenn die salzsaure Flüssigkeit ihre braune Farbe zu verlieren anfängt, muss man das Sieden sehr lebhaft vor sich gehen lassen, um ein Zurücksteigen zu vermeiden und alles entwickelte Chlor vollständig auszutreiben. Wenn diess geschehen ist, setzt man salzsauren Baryt zur Auflösung der schwefligen Säure und lässt sie sieden, um alle überschüssige schweflige Säure auszutreiben. Den entstehenden schwefelsauren Baryt lässt man absetzen und filtrirt dann, worauf man die Menge des gesuchten Sauerstoffes findet. 1 Atom schwefelsaurer Baryt = 1458,09 entspricht 100 Sauerstoff. Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass sich dabei niemals Unterschwefelsäure erzeugt, wie gross auch der Ueberschuss der schwefligen Säure sein möge, denn wenn man die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Wasser aufnimmt, erhält man niemals Spuren von schwefelsaurem Baryt.

Die Vorzüge dieses Verfahrens scheinen mir folgende zu sein: 1) kann man sich jeden Augenblick von dem guten Gange der Operation und davon überzeugen, dass das Chlor vollständig absorbirt wird und nichts durch den Kork verloren geht; 2) wird das Mineral in kurzer Zeit vollständig angegriffen; 3) hat die Methode auch vor der, wobei man das Manganerz mit schwefliger Säure selbst digeriren lässt, noch einen Vorzug. In letzterem Falle ist nämlich die Wirkung oft sehr langsam, und man bestimmt dabei ausser dem Sauerstoffe des Mangans auch den, durch welchen das Eisenoxyd in Eisenoxydul übergeht, wodurch man nicht genau die Menge von Chlor erhält, die das Mineral liefern kann. Endlich bildet man bei diesem Verfahren eine grosse Menge unterschwefelsaures Manganoxydul, dessen Zersetzung langwierig und schwer ist.

Statt frisch bereiteter Auflösung von schwefliger Säure kann man sich auch etwas älterer Auflösungen bedienen, welche demzufolge Schwefelsäure enthalten. Man braucht dann

nur die Auflösung mit etwas Chlorbaryum zu mengen. In dem Maasse, als die schweflige Säure Sauerstoff absorbirt, fällt dann schwefelsaurer Baryt nieder. Will man sich der Auflösung bedienen, so giesst man sie von dem Bodensatze klar ab. Man leitet dann das Chlor in eine Chlorbaryum enthaltende Auflösung, und jede Blase von Chlor bewirkt darin eine Trübung von schwefelsaurem Baryt.

Sollte ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Ballon erfolgt sein, was übrigens leicht zu verhüten ist, so müsste man die Flüssigkeit im Ballon mit der in dem Kölbchen vereinigen, von dem erhaltenen schwefelsauren Baryt aber abziehen 1) die dem Mineral beigemengte Gangart, 2) die Menge von schwefelsaurem Baryt, welche dem Sauerstoffe entspricht, der das Oxydul in Oxyd verwandelt. 100 Theile Eisenoxyd geben 149 schwefelsauren Baryt; 1 Atom Eisenoxyd giebt 1 Atom schwefelsauren Baryt.

Nachschrift.

Die vorstehende Methode ist keineswegs neu, sondern schon von Duflos (*Schw. Jahrb. Bd. 4. 81. Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemie Bd. 13. 278*) mit Vortheil angewandt worden. Indessen hat der Verf. das Verdienst, nachgewiesen zu haben, dass dieselbe wirklich nur schwefelsauren Baryt liefert, wodurch die Zuverlässigkeit derselben erwiesen wird.

E.

LXI.

Ueber eine der Schwefelsäure entsprechende Chlorverbindung des Schwefels.

In der Sitzung der Berliner Akademie vom 26. April las Hr. Rose über eine der Schwefelsäure entsprechende Chlorverbindung des Schwefels.

Wenn man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in Chlorschwefel ($S + Cl$, oder vielmehr $S Cl_2 + 3 S$) leitet, so werden sie begierig von demselben absorbirt, ohne dass er scheinbar eine andere Veränderung erleidet, als dass er eine braunere Farbe annimmt. Wenn die Temperatur unter dem Gefrierpuncte des Wassers gehalten wird, so entwickelt sich hierbei keine schweflige Säure und die Flüssigkeit ist als eine Auflösung der

wasserfreien Schwefelsäure im Chlorschwefel zu betrachten. Wenn indessen die Temperatur dieser Auflösung nur etwas über den Gefrierpunct des Wassers erhöht wird, so fängt eine Entwicklung von schwefliger Säure aus derselben an, und dieselbe kann bei grösseren Mengen der Flüssigkeit so heftig werden, dass ein verschlossenes Gefäss mit derselben nach einiger Zeit mit Heftigkeit zerspringt, wenn es aus einem kalten Zimmer in ein mässig erwärmtes gebracht wird. Wird die Flüssigkeit einer Destillation unterworfen, so kommt sie schon bei + 10° C. in ein scheinbares Kochen, und dieses Kochen wird zu einer stürmischen Aufwallung, wenn die Erwärmung um mehrere Grade erhöht wird. Das Kochen rührt indessen nur von einer gasförmigen Entwicklung von schwefliger Säure her; es destillirt bei dieser Temperatur nichts tropfbar Flüssiges über.

War bei der Bereitung nicht ein Uebermaass von Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure in den Chlorschwefel geleitet worden und letzterer daher noch im Ueberschusse vorhanden, so geht bei der Destillation, nachdem die reichliche Entwicklung der schwefligen Säure etwas nachgelassen hat, dieser zuerst schon bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. über. Darauf kommt ein eigenthümlicher ölartiger Körper, der frei von beigemengtem Chlorschwefel erst bei einer Temperatur von 145° C. übergeht. Um ihn ganz vom Chlorschwefel zu befreien, sind einige Rectificationen nothwendig. Gereinigt hat er eine weisse Farbe, eine ölartige Consistenz, wie englische Schwefelsäure, welcher der Körper sehr im äusseren Ansehn gleicht, und einen bestimmten Kochpunct von 145° C. Beim Zutritt der Luft raucht er stark, doch nicht ganz so stark wie feste wasserfreie Schwefelsäure. Er ist vollständig ohne Rückstand destillirbar; der Geruch ist eigenthümlich, doch wenn er rein ist, riecht er durchaus nicht nach schwefliger Säure.

Am merkwürdigsten verhält sich die Flüssigkeit gegen Wasser. Sie ist bedeutend schwerer als dasselbe, denn ihr spec. Gewicht ist 1,8207 bei 15° C. Wird sie in eine bedeutende Menge Wasser getröpfelt, so bleibt sie wie schwere Oeltropfen sehr lange auf dem Boden desselben liegen und wird scheinbar nicht aufgelöst. Nach einiger Zeit bildet sich indessen über diesen Tropfen eine concentrirte Auflösung derselben im Wasser, welche gegen das Wasser sich wie eine Schicht

von Vitriolöl gegen dasselbe verhält; sie vermischt sich äusserst leicht durch Umrühren mit dem übrigen Wasser. Es dauert indessen sehr lange, ehe die ölartigen Tropfen sich vollständig im Wasser aufgelöst haben. Eine Quantität von nur einigen Grammen, mit mehreren Lothen Wasser übergossen, braucht zur vollständigen Auflösung mehrere Stunden, selbst wenn das Ganze von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Geschieht diess nicht, so bleiben die Tropfen sehr lange ungelöst.

Die Auflösung im Wasser geschieht vollständig; es entwickelt sich hierbei nichts Gasförmiges. Ist die Substanz rein, so kann in der wässrigen Auflösung derselben nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gefunden werden. Die Verbindung könnte hiernach für ein der Schwefelsäure entsprechendes Schwefelchlorid gehalten werden, entstanden dadurch, dass der Schwefelsäure Sauerstoff durch den Schwefel des Chlorschwefels entzogen und schweflige Säure gebildet wurde. Quantitative Analysen zeigten indessen einen Verlust von 37 bis 38 p. C., der nur in Sauerstoff bestehen konnte. Es folgt hieraus, dass die Substanz ausser Schwefelchlorid noch Schwefelsäure enthalte und dass sie analog dem chromsauren Chromchlorid, dem wolframsauren Wolframchlorid und dem molybdänsauren Molybdänchlorid zusammengesetzt sei. Während indessen diese Verbindungen auf 1 Atom des Chlorids 2 Atome Säure enthalten ($R\,Cl_3 + 2\dddot{R}$, wenn R das Radical in denselben bedeutet), enthält das schwefelsaure Schwefelchlorid 5 Atome Schwefelsäure auf 1 Atom Schwefelchlorid; die Zusammensetzung desselben wird also durch die Formel $S\,Cl_3 + 5\dddot{S}$ ausgedrückt.

Hr. Walter (s. *d. Journ. Bd. 14. 63.*) hat über die Zusammensetzung des chromsauren Chromchlorids eine sinnreiche Ansicht geäussert. Er betrachtet dasselbe als eine Art von Chromsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch ein Doppelatom Chlor vertreten wird, und in der That ist $Cr\,Cl_3 + 2\dddot{Cr} = \ddot{Cr} + Cl$. Wenn diese Ansicht auch auf die Zusammensetzung des molybdänsauren Molybdänchlorids und des wolframsauren Wolframchlorids ausgedehnt werden kann, so kann sie auf die des schwefelsauren Schwefelchlorids nicht gut angewandt werden, oder man müsste dasselbe für eine analoge Verbindung halten, in welcher noch Schwefelsäure enthalten ist, oder für $(\ddot{S} + Cl) + \dddot{S}$.

Bereitet man das schwefelsaure Schwefelchlorid auf die Weise, dass man zum Chlorschwefel ein Uebermaass von wasserfreier Schwefelsäure leitet, so scheiden sich endlich in der Kälte aus der braunen Flüssigkeit krystallinische Massen von wasserfreier Schwefelsäure aus, die nicht mehr aufgelöst werden können. Die davon abgegossene Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, entwickelt, wie bei den früher beschriebenen Versuchen, eine grosse Menge von gasförmiger schwefliger Säure, und es geht nach dieser zuerst krystallinische wasserfreie Schwefelsäure in die erkältete Vorlage über; bei etwas mehr erhöhter Temperatur kommen Flüssigkeiten, welche durch stärkere Erkältung fest werden. Wenn indessen der Kochpunct der Flüssigkeit in der Retorte bis zu 145° C. gestiegen ist, so kann er nicht mehr erhöht werden, und die bei dieser Temperatur destillirte Verbindung hat ganz die Eigenschaften und die Zusammensetzung der früher beschriebenen.

In den Destillationsproducten, welche hierbei früher übergehen, und welche erst flüssig sind, später indessen durch Erkältung erstarren, sind unstreitig Verbindungen des Schwefelchlorids, $S Cl_3$, mit mehr als mit 5 Atomen Schwefelsäure enthalten; es glückte mir aber nicht, eine solche von einem beständigen Kochpunct zu erhalten.

Leitet man zum schwefelsauren Schwefelchlorid trocknes Ammoniakgas, so erhält man, wenn man das Ganze erkältet und die entstehende starke Erwärmung so viel wie möglich mildert, eine trockene Masse von weisser Farbe. Sie löst sich vollständig in Wasser auf. In dieser Auflösung wird durch eine Auflösung von Chlorbaryum zwar ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt; wird derselbe indessen abfiltrirt, so trübt sich die abfiltrirte Flüssigkeit in der Kälte von selbst, und nach mehreren Wochen werden noch nach und nach neue Mengen von schwefelsaurer Baryterde abgesetzt. Mit einer Auflösung von Chlorstrontium giebt die Auflösung in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber durch's Kochen.

Diese Versuche zeigen, dass die Auflösung des schwefelsauren Schwefelchlorid-Ammoniaks im Wasser dasselbe schwefelsaure Ammoniak enthalte, wie das ist, welches durch unmittelbare Vereinigung von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem Ammoniakgas gebildet wird. Es geht aber auch daraus hervor, dass

das Schwefelchlorid, $S\,Cl_3$, wenn es sich mit trocknem Ammoniakgas verbunden hat, bei seiner Auflösung im Wasser Salmiak und wasserfreies schwefelsaures Ammoniak $(NH_3 + \ddot{S})$ und nicht gewöhnliches wasserhaltiges bilde $(\dot{N}H_4 + \ddot{S})$; denn wäre diess der Fall, so würde die Auflösung von Chlorstrontium eine Fällung erzeugt haben.

Das schwefelsaure Schwefelchlorid bildet mit ähnlichen Verbindungen von flüchtigen Chloriden mit den diesen entsprechend zusammengesetzten Säuren oder Oxyden eine Reihe von Doppelverbindungen, welche Verbindungen zweier basischer Haloïdsalze, oder basisch salzsaurer Salze in einfachen, bestimmten Verhältnissen entsprechen. Denn das schwefelsaure Schwefelchlorid hat in seiner Zusammensetzung die meiste Analogie mit den Substanzen, welche man früher basisch salzsaure Salze nannte.

Leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in flüssiges Phosphorchlorür, $P\,Cl_3$, so werden sie begierig von diesem absorbirt. Das Phosphorchlorür wird indessen von einer geringeren Menge jener Dämpfe übersättigt, als der Chlorschwefel. Die überschüssige Schwefelsäure setzt sich als krystallinische Massen ab. Die Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure in Phosphorchlorür riecht in der Kälte nicht nach schwefliger Säure. Wird dieselbe von der überschüssigen Schwefelsäure abgegossen und einer Destillation unterworfen, so entwickelt sich sogleich gasförmige schweflige Säure, es destillirt darauf die überschüssige aufgelöste wasserfreie Schwefelsäure ab, und endlich eine Flüssigkeit, die beim Erkalten auch nach längerer Zeit nicht fest wird. Diese Flüssigkeit ist eine Verbindung von schwefelsaurem Schwefelchlorid mit phosphorsaurem Phosphorchlorid. Sie verhält sich gegen Wasser in so fern dem schwefelsauren Schwefelchlorid ähnlich, als sie, damit übergossen, wie dieses am Boden längere Zeit wie schwere Oeltropfen scheinbar ungelöst liegen bleibt. Sie wird indessen doch bedeutend leichter aufgelöst als das schwefelsaure Schwefelchlorid. Die Verbindung entsteht durch Verbindung von Phosphorsäure aus dem Phosphor des Phosphorchlorürs vermittelst eines Theils der Schwefelsäure, welche dadurch in schweflige Säure verwandelt wird; zugleich vermehrt sich dadurch die Menge des Chlors gegen die des nicht oxydirten Phosphors, so dass nicht allein Phosphorchlorid $(P\,Cl_5)$, sondern auch Schwefelchlorid gebil-

det wird, das sich mit schwefelsaurem Schwefelchlorid verbindet. Die Auflösung der Verbindung in Wasser enthält dabei ausser Chlorwasserstoffsäure nur Schwefelsäure und Phosphorsäure, aber keine phosphorige Säure.

Die Verbindung zersetzt sich indessen leicht, und schon bei der Temperatur, welche zur Destillation nothwendig ist. Ihr Kochpunct ist daher kein beständiger, sondern steigt, je länger man destillirt, von 137° C. bis 165° C. und höher. Sie kann dabei wie das schwefelsaure Schwefelchlorid bei der Destillation nicht vollständig verflüchtigt werden, sondern bei jeder erneuten Destillation bleibt erst ein Syrup und bei stärkerer Erhitzung ein trockner Firniss in der Retorte zurück, welcher aus wasserfreier Phosphorsäure besteht. Das phosphorsaure Phosphorchlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Phosphorsäure und in Phosphorchlorid, so dass die Verbindung nie von gleicher Zusammensetzung erhalten werden kann.

Von grösserer Beständigkeit als diese ist die Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem selenigsauren Selenchlorid. Leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf Selenchlorid, Se Cl_2, so scheinen sie in der Kälte nicht absorbirt zu werden, in einem erwärmten Zimmer indessen vereinigen sich beide langsam zu einem sehr dicken, schwach grünlich gefärbten Syrup. Wird derselbe der Destillation unterworfen, so destillirt zuerst die überschüssige wasserfreie Schwefelsäure ab, dann schmilzt der Inhalt der Retorte unter Schäumen zu einer hell bräunlichen Flüssigkeit und verwandelt sich in einen Dampf, der in der Farbe dem der salpetrigen Säure ähnelt. Dieser Dampf erstarrt schon im Halse der Retorte zu einem weissen zähen Syrup und darauf zu einer festen weissen wachsähnlichen Masse. Während der Destillation entwickelt sich Chlorgas, wodurch der Geruch nach schwefliger Säure nicht wahrgenommen werden kann. Die erhaltene Substanz zersetzt sich durch wiederholte Destillationen nicht; ihr Kochpunct, der ein beständiger ist, liegt bei 187° C. Sie zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich vollständig im Wasser auf; die Auflösung enthält Chlorwasserstoffsäure, selenige Säure und Schwefelsäure. Die Zusammensetzung der Verbindung kann durch die Formel $2(\mathrm{S\,Cl_3} + 5\ddot{\mathrm{S}}) + 5(\mathrm{Se\,Cl_2} + \ddot{\mathrm{Se}})$ ausgedrückt werden.

Werden die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in Zinn-

chlorid ($Sn\,Cl_2$) geleitet, so werden sie davon absorbirt; das Zinnchlorid erstarrt zu einer krystallinischen wasserhellen Masse. Wird dieselbe einer Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich aus ihr ein dicker zäher weisser Syrup, der zu einer spröden weissen, klaren Masse erhärtet; es sublimirt ferner eine mehlartige Masse, die sich an die oberen Wände des Retortenhalses und der Vorlage absetzt, und in der Retorte bleibt eine sehr bedeutende Menge eines ungeschmolzenen Rückstandes, der aus Zinnoxyd besteht, das Schwefelsäure enthält. Die überdestillirte Masse giebt mit Wasser eine trübe Auflösung, in welcher man auf dem Boden schwere Oeltropfen wahrnimmt, die sich nur sehr langsam in Wasser lösen. Durch Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst von Salpetersäure wird die Auflösung klar. In der wässerigen Auflösung kann durch Reagentien die Gegenwart von Zinnoxyd, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Die Substanz ist eine Verbindung von Zinnoxyd-Zinnchlorid mit schwefelsaurem Schwefelchlorid, deren Zusammensetzung durch die Formel $5(S\,Cl_3 + 5\dddot{S}) + 6(Sn\,Cl_2 + \ddot{S}n)$ ausgedrückt werden kann. Aber nicht immer ist das Zinnoxyd-Zinnchlorid in dem angegebenen Verhältnisse mit dem schwefelsauren Schwefelchlorid verbunden. Bei den verschiedenen Bereitungen ist dieses Verhältniss verschieden. Je mehr die Verbindung schwefelsaures Schwefelchlorid enthält, desto mehr schwere Oeltropfen setzt sie bei der Behandlung mit Wasser ab und desto weniger trübe ist die Auflösung.

Es lassen sich unstreitig noch mehrere ähnliche Verbindungen des schwefelsauren Schwefelchlorids erzeugen, wenn man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf andere flüchtige Chlormetalle würde einwirken lassen. Es wurde diess indessen aus dem Grunde unterlassen, weil die Bereitung und Untersuchung derselben mit sehr vielen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in eine Auflösung von Schwefel in Brom, so werden sie in sehr grosser Menge von derselben aufgenommen, aber bei der Destillation dieser Auflösung bildet sich kein dem schwefelsauren Schwefelchlorid analoges Product, auch entwickelt sich hierbei keine schweflige Säure.

LXII.
Ueber die gefrornen Kartoffeln.

Von

J. Girardin.

(Journ. d. Pharm. Juin 1838.)

ie heftige Kälte des verflossenen Winters hat den Verlust ei-r grossen Menge Kartoffeln herbeigeführt, ein Schade, der rzüglich die kleineren Oekonomien betroffen hat, die nicht t den erforderlichen Einrichtungen zur Aufbewahrung, Silo's, llern u. s. w., wie die grösseren versehen sind.

Ungeachtet der Belehrungen, welche die Wissenschaft gegeben hat, wirft man die gefrornen Kartoffeln als unbrauchbar eg, und jeder strenge Winter führt so den Verlust einer unheuren Masse von Nahrungsstoff herbei. Es ist wirklich hmerzlich, zu sehen, mit welcher Langsamkeit nützliche Wahriten sich verbreiten.

Auf Veranlassung der Ackerbaugesellschaft des Departents der untern Seine habe ich mannigfaltige Versuche über gefrornen Kartoffeln in der doppelten Absicht angestellt, die t der Veränderung kennen zu lernen, welche die Kartoffeln rch den Frost erleiden, und zu erfahren, wie man die durch n Frost veränderten Knollen am zweckmässigsten benutzen könne.

Die gefrornen Kartoffeln sind hart wie Holz; sobald sich er die Temperatur über 0° erhebt, erweichen sie sich nach d nach, werden welk und weich, geben beim Drucke eine osse Menge Wasser von sich, endlich nach Verlauf einiger ige werden sie an der Oberfläche nass, geben einen eigenmlichen unangenehmen Geruch von sich und faulen gänzlich.

Ich verglich die Kartoffeln, die schon durch begonnenes auen erweicht waren, in einem Versuche mit gesunden und cht gefrornen derselben Art *(patraque jaune commune)*.

1) Nach dem Waschen und Abtrocknen, um sie von der hängenden Erde zu befreien, schnitt ich sie in dünne Scheiin und brachte sie in eine auf 25—30° C. geheizte Trokmstube, bis sie trocken und brüchig geworden waren, und

liess sie dann in Mehl verwandeln. Sie verloren beim Trocknen auf diese Weise 72,13 p. C., so dass sie sowohl gefroren als ungefroren bestanden aus:

Trockner Substanz	27,87
Wasser	72,13
	100,00.

Das Mehl von den gefrornen Kartoffeln hat alle Eigenschaften desjenigen von ungefrornen.

2) Ich zog aus den einen wie den anderen das Stärkmehl aus, indem ich die Knollen in einem Marmormörser zu feinem Brei zerrieb und diesen Brei auf einem Siebe bis zur völligen Erschöpfung des Zellgewebes wusch. Das Stärkmehl, gesammelt und gereinigt, wurde bei einer gelinden Temperatur getrocknet. Die gefrornen Kartoffeln gaben genau dieselbe Menge Stärke wie die ungefrornen. Von den einen wie von den anderen gaben 100 Theile dem Gewichte nach:

Stärkmehl	16,66
Trocknes Parenchym	7,52.

Die grösste Menge, welche in den Fabriken von gesunden Kartoffeln erhalten wird, überschreitet in der Regel nicht 18 p. C. trockner Stärke.

Das aus gefrornen Kartoffeln erhaltene Stärkmehl hat alle Eigenschaften des aus nicht gefrornen erhaltenen. Ich habe Biscuit und anderes Backwerk mit Stärkmehl von gefrornen wie von ungefrornen Kartoffeln bereiten lassen, und es war schwer, wo nicht unmöglich, eine Verschiedenheit zwischen beiden wahrzunehmen; ihr Geschmack ist derselbe. Hr. Abbé Gossier hat in seiner Küche Stärkmehl von gefrornen Kartoffeln anwenden lassen. Die davon bereiteten Speisen schienen ihm eben so gut und angenehm als wenn die Stärke aus gesunden und ungefrornen Kartoffeln bereitet gewesen wäre.

3) Durch genaue analytische Verfahrungsweisen erhielt ich aus gefrornen und ungefrornen Kartoffeln die nämlichen Mengen von Wasser, Stärkmehl, Faserstoff, Eiweiss, Zucker und salzigen Substanzen. Diese Versuche gaben bei mehrmaliger Wiederholung immer dasselbe Resultat *).

*) Hr. Virey knüpft hieran eine interessante historische Bemerkung. Er erwähnt nämlich, dass er bereits im 3. Jahre der Republik (1794) im Militairhospitale zu Belfort, wo er Eleve der

Da nun die chemische Constitution der Kartoffel durch den Frost keine Veränderung erleidet, so fragt es sich, von welcher Art sonst die Modificationen sind, welche sie dabei erfährt?

Meiner Ansicht nach ist es eine rein mechanische Wirkung; das Wasser, indem es im Innern des Zellgewebes gefriert, zerreisst die Zellen, welche es einschliessen, und trennt es von den anderen Materien des Gewebes, und diess ist der Grund, weshalb die Knollen, wenn man sie nach dem Aufthauen in der Hand zusammendrückt, wie ein Schwamm zusammengehen und ihr Vegetationswasser abgeben.

Es ist also in den gefrornen Kartoffeln nur die vegetabilische Organisation zerstört, die Bestandtheile erleiden beim Gefrieren keine Veränderung ihrer Natur; es verändert sich blos ihre gegenseitige Anordnung, und diess reicht hin, um die Verschiedenheiten des Geschmackes zu erklären, welchen Kartoffeln vor und nach dem Gefrieren zeigen.

Da die gefrornen Kartoffeln noch eben so viel Nahrungsstoff enthalten als vor dem Gefrieren, so würde es widersinnig sein, sie ferner wegzuwerfen und keinen Nutzen von denselben zu ziehen. Selbst wenn ihre Veränderung nach dem Aufthauen schon sehr weit gediehen ist, wenn sie fast zu Brei zergangen sind und einen starken Geruch verbreiten, kann man sie noch benutzen.

1) Wenn die gefrornen Kartoffeln hart wie Holz sind, taucht man sie einige Stunden in kaltes Wasser ein, um einen

Pharmacie war, Versuche über denselben Gegenstand angestellt habe. Nachdem er durch Waschen aus den verdorbenen Kartoffeln eine bedeutende Menge Stärke erhalten hatte, suchte er auch aus dem zähen Rückstande noch mehr davon zu gewinnen, indem er ihn in Gährung versetzte. Er erreichte dadurch wirklich seinen Zweck und theilte das erhaltene Resultat als neu der Commission der Republik für Ackerbau und Künste mit. Der Beauftragte dieser Commission, der berühmte Berthollet, übersandte ihm in Folge dieser Mittheilung die Instruction von Parmentier über die Kartoffeln und schrieb ihm dabei unterm 9. Germinal des Jahres III. im Style der damaligen Zeit: „Wir wissen Dir Dank, Bürger, für die guten Absichten, die Dich zu beseelen scheinen, und wünschen Dir Glück zu dem Eifer, welcher Deine Aufmerksamkeit zur rechten Zeit auf Gegenstände des öffentlichen Besten lenkt.

Gruss und Brüderschaft,
(gezeichnet:) Berthollet."

Anfang von Aufthauung zu bewirken, welcher ihre weitere Zerkleinerung befördert; darauf bringt man sie auf eine Reibmaschine oder in ein Stampfwerk.

Wenn sie zu einer feinen und gleichartigen Brühe geworden sind, wäscht man diesen Brei in kleinen Antheilen auf einem über einen Zuber gestellten Siebe. Das Wasser nimmt das Stärkmehl mit sich, der gut ausgewaschene Rückstand wird ausgedrückt, auf Hürden der Luft ausgesetzt und dann in einen Backofen gebracht, nachdem das Brod herausgenommen worden ist. Einmal getrocknet, lässt er sich beliebig lange in Fässern aufbewahren und zur Fütterung von Schweinen und Rindvieh benutzen, die es sehr lieben, wenn es gekocht ist. Das am Boden des Zubers abgesetzte Stärkmehl wird gut gewaschen, zum Abtropfen auf Leinwand gebracht und bei gelinder Wärme getrocknet. Es kann dann als Nahrungsmittel gebraucht und sowohl in der Küche als zu industriellen Zwecken statt der gewöhnlichen Kartoffelstärke benutzt werden.

2) Wenn die Kartoffeln mehr oder weniger aufgethaut sind, kann man sie derselben Behandlung unterwerfen. Will man sie aber blos in Mehl verwandeln, so unterwirft man sie in Säcken der Presse, um daraus die grösste Menge von Vegetationswasser auszuziehen, trocknet dann den Rückstand im Backofen und, wenn er trocken und zerreiblich geworden, verwandelt man ihn auf der Mühle in Mehl. Diese Art von Kartoffelmehl kann sehr gut, in dem Verhältnisse von ⅕ oder ¼ mit Getreidemehl vermischt, zur Brodbereitung verwendet werden. Das Wasser, welches die Presse aus den Kartoffeln entfernt hat, führt etwas Stärkmehl mit sich, das man sammeln kann.

3) Herr v. Lasteyrie hat schon vor sehr langer Zeit (*Decade* vom Jahre 4, 3. Trimester und No. 7 des *Moniteur* vom Jahre 1813) vorgeschlagen, die gefrornen Kartoffeln 6 bis 10 Tage in Wasser maceriren zu lassen, das Wasser von Zeit zu Zeit zu erneuern, bis die Epidermis sich in Brei zu verwandeln anfängt, sie dann in Säcken von grober Leinwand auszupressen und den Rückstand zu trocknen, der dann ein sehr schönes Mehl giebt.

Will man die gefrornen Kartoffeln zur Nahrung von Thieren benutzen, so verfährt man wie zuerst angegeben. Die

artoffeln werden gerieben oder gestampft, ausgepresst, aber att den Rückstand zu trocknen, lässt man ihn kochen, wäh- end er noch feucht ist. Diese Substanz, mit ein wenig Salz ersetzt, wird mit Begierde von den Thieren verzehrt. Man ann auch das Kochen des Rückstandes vermeiden und ihn in nem grossen Fasse abwechselnd mit Kleie und etwas Salz hichten. Nach Verlauf von 24 Stunden geht das Gemenge einen Anfang von geistiger Gährung über, die den Thieren hr angenehm ist.

Diess sind die einfachen und wenig kostspieligen Mittel, n die gefrornen Kartoffeln nützlich zu verwenden. Ueberall idet man die dazu nöthigen Apparate, Backöfen, Reibe- oder ampfwerke, mit deren Hülfe man nach Belieben Stärke oder ehl gewinnen kann. Im ersten Falle erhält man zum wenig- en 10 bis 12 p. C. trockner Substanz.

Zu gleicher Zeit mit mir hat sich auch Payen mit den efrornen Kartoffeln beschäftigt und ist genau zu denselben Re- ltaten gelangt wie ich.

Er hat nachgewiesen, dass die gefrornen Kartoffeln eben viel trockne Substanz enthalten als im Normalzustande, dass as Verhältniss der löslichen Substanzen nicht minder gross ist, ass das Stärkmehl selbst in denselben Mengen darin enthalten, berhaupt dass in diesen Beziehungen nichts in den Kartoffeln ach dem Aufthauen verändert ist. Er hat überdem gefunden, ass die durch das Gefrieren hervorgebrachten physiologischen lodificationen von der allgemeinen Zerstörung des Zellgewebes errühren.

Diese Ansicht ist ganz der von mir ausgesprochenen gleich. ur in einem Puncte sind meine Beobachtungen nicht mit de- en von Payen in Uebereinstimmung. Er giebt an, dass die artoffeln nach dem Aufthauen kaum ein Viertheil des Stärk- iehls gäben, das man vorher aus ihnen erhielt, und dass die- es Stärkmehl von sehr unangenehmem Geschmacke sei. Payen rklärt diesen Verlust daraus, dass die durch das Gefrieren von inander getrennten und gegenseitig keinen Druck mehr auf inander ausübenden Zellen rundliche Gestalt annehmen, wenn ie Zähne der Reibe sie treffen, und sich einzeln oder zu meh- eren vereinigt losreissen, ohne jedoch Widerstand genug zu eisten, um zerrissen zu werden. Hieraus folgt, dass die

grösste Menge dieser Zellen, noch mit Stärkmehl gefüllt, nicht durch feine Siebe gehen und, indem sie in dem Breie bleiben, die Ausbeute vermindern.

Ich kann aber im Gegentheil kein der Quantität nach geringeres Product an Stärkmehl aus gefrornen Kartoffeln zugeben, denn ich habe die nämliche Menge aus gefrornen wie aus ungefrornen erhalten.

Ich habe die Knollen in einem Mörser zerstossen und nicht zerrieben, denn wenn sie einmal erweicht und welk geworden sind, so ist es fast unmöglich, sie mittelst der Reibe gehörig zu zerreissen. Diesem unvollkommenen Mittel der Zerkleinerung muss man den Verlust zuschreiben, welchen Payen erhielt. Es wird deshalb besser sein, die Kartoffeln zu stampfen als zu reiben, wenn man die Stärke daraus gewinnen will.

Die Stärke, welche ich aus aufgethauten Kartoffeln erhielt, hatte keinen unangenehmen Geschmack, wenn sie gehörig gewaschen war.

Aus allem diesem darf man folgende Schlüsse ziehen:

1) Dass der Frost keine chemische Veränderung in den Kartoffeln bewirkt, dass er vielmehr blos die vegetabilische Organisation zerstört.

2) Dass, da die gefrornen Kartoffeln die gleiche Menge Nahrungsstoff wie die ungefrornen enthalten, sie sich benutzen lassen theils zur Gewinnung von Stärke, theils zur Verwandlung in Mehl.

3) Dass diese einfachen Operationen überall und fast ohne Kosten angewandt werden können, so dass man wünschen muss, dass künftig nirgends mehr eine Substanz weggeworfen werden möge, die so nützlicher Verwendung als Nahrung für Menschen und Thiere fähig ist.

Zusatz.

Nach Beendigung und Mittheilung vorstehender Versuche theilte mir Herr Pouchet, Professor der Naturgeschichte an der Municipalschule (Rouen), seine Beobachtungen über den nämlichen Gegenstand mit. Diese interessanten Beobachtungen bestätigen vollständig meine Ansichten. Wir sind auf verschiedenem Wege zu demselben Resultate gekommen.

Pouchet hat sich durch mikroskopische Untersuchungen

berzeugt, dass die gefrornen Kartoffeln noch ihren ganzen tärkmehlgehalt im vollkommensten Zustande enthalten. Wie ross auch der Grad ihrer Veränderung sein möge, so ist doch ein Stärkekörnchen verschwunden, selbst die feinsten derselen, ungeachtet ihrer zarten Organisation, lassen sich noch ollkommen entdecken. Wenn die Zersetzung nicht allzuweit orgeschritten ist, so schwimmen sie sogar frei in der Masse nd lösen sich leichter von den zerrissenen Zellen los als in esunden Kartoffeln zu geschehen pflegt.

Versuche haben ihm bewiesen, dass die Veränderungen, elche der Frost bewirkt, keineswegs, wie Hr. Payen glaubt, einer Veränderung des Zellgewebes besteht, wodurch dasslbe ausgedehnt, die Zellen und ihr Inhalt getrennt und in härische voluminöse Kügelchen verwandelt werden, die nicht ehr durch das Sieb bei der Stärkefabrication gehen.

Pouchet hat deutlich wahrgenommen, dass das Gefrieren erschiedene Zustände herbeiführt und dass seine Wirkung darin steht, das Zellgewebe unmittelbar zu zerreissen, ohne Zweil indem es das Vegetationswasser beim Festwerden ausdehnt.

Im ersten Zustande, oder dem des schwächsten Gefriens, sind die Zellen blos zerrissen und man unterscheidet noch icht die Lappen ihrer häutigen Wände; das Stärkmehl ist hr frei.

Im zweiten Zustande hat das Zellgewebe eine tiefere Zerörung erlitten; es zeigt sich nur noch in Gestalt von Fäden s Ueberbleibsel der Kanten, welche es bildete. Es scheint, ss seine Ueberreste in klebrige Substanz verwandelt sind, den Gegenwart das Stärkmehl einhüllt, das weniger frei ist als i vorhergehenden Falle.

Endlich im dritten Grade ist die Kartoffel ganz welk und derartig, oder in eine Art schwärzlichen Breies verwandelt. Ian sieht dann keine Spuren von Zellen mehr und der Rest on der Desorganisation derselben, der noch klebriger geworden t, besitzt hier und da eine schwärzliche Farbe. Dieser Rückand umhüllt eine Menge Stärkekörner und diese lassen sich rch Pressen nur sehr schwer trennen, aber keins derselben t zersetzt. In diesem Zustande sieht man in der Substanz r Kartoffeln zahlreiche Bläschen (*globules*) von Kohlensäure, d diese haben, nach der Meinung von Pouchet, Herrn

Payen getäuscht. Sie enthalten kein Stärkmehl, dieses liegt ausserhalb derselben, und diese Bläschen oder Kügelchen von luftförmiger Flüssigkeit sind von so verschiedenem Durchmesser, dass es unmöglich ist, sie mit erweiterten vegetabilischen Zellen zu verwechseln.

LXIII.

Mikroskopische und chemische Untersuchung der Hefe, nebst Versuchen über die Weingährung.

Von

T. A. Quevenne.

(Journ. d. Pharm. Juin 1838. p. 265.)

Erster Theil.

Als ich bei Untersuchung des Absatzes, der sich in dem einer gelinden Temperatur ausgesetzten diabetischen Urine bildet, die Eigenschaften eines kräftigen Gährungsmittels *) an demselben entdeckt hatte, wurde ich dadurch auf die Vergleichung der Absätze ähnlicher Art geleitet, die sich während der geistigen Gährung verschiedener Substanzen bilden, in der Hoffnung, dadurch noch besser die Natur derselben kennen zu lernen. Da die Bierhefe seit langer Zeit von den Chemikern als der Typus für diese Gattung von Körpern betrachtet worden ist, indem dieses Gährungsmittel der Gegenstand der kürzlich von Cagniard Latour angestellten mikroskopischen Versuche war, durch welche dieser Gelehrte zu der Meinung veranlasst worden ist, dass die Kügelchen, aus denen es besteht, wahrscheinlich mit Leben begabte Körper von vegetabilischer Natur seien, so habe ich dieses Gährungsmittel ebenfalls zum Ausgangspunct meiner Untersuchungen gemacht. Ich werde es nach Untersuchung seiner Eigenschaften mit dem diabetischen Ferment vergleichen, sodann die mikroskopische Beschaffenheit der Absätze angeben, welche sich während der Gährung der Weintrauben, Johannisbeeren, der Möhren u. s. w. bilden, zum Schlusse endlich Versuche über die geistige Gährung beifügen

*) Man sehe d. Journ. im vorigen Hefte, p. 307.

und aus allen diesen Beobachtungen zusammengenommen Schlüsse zu ziehen suchen, die sich daraus zu ergeben scheinen.

Ich habe mich zuweilen im Laufe dieser Abhandlung in umständlichere Erörterungen eingelassen, die Manchem zu lang scheinen könnten, mir aber durch die Wichtigkeit des Gegenstandes völlig gerechtfertigt schienen, zumal da dieser ein um so grösseres wissenschaftliches Interesse darbietet, indem er wegen seiner Anwendungen zu der häuslichen Oekonomie und den Gewerben in unmittelbarer Beziehung steht.

Vom Ferment.

§. 1. Ferment des Bieres und des diabetischen Harnes.

Die Bierhefen, deren ich mich bei meinen Versuchen bedient habe, waren immer aus der nämlichen Brauerei im frischen Zustande genommen.

Die Hefe, wie sie bei der Bereitung des Bieres gesammelt wird, zeigt sich in der Gestalt eines schaumigen grauen Breies, der mit schwärzlichen Klümpchen gemischt ist. In diesem Zustande hat sie in einem sehr hohen Grade den unangenehmen Geruch, den man bei allen Hefen bemerkt und der mit keinem andern verglichen werden kann. Ihr Geschmack ist bitter und ihre Reaction sauer. Sie besteht aus unzähligen mikroskopischen Kügelchen, die ich weiter unten beschreiben werde.

Es ist einleuchtend, dass diese Masse, welche von einer so viel Extractivstoffe enthaltenden Flüssigkeit, dergleichen das Bier ist, erhalten wird, mit einer grössern oder kleinern Menge auflöslicher Stoffe der Gerste und des Hopfens so wie auch fremdartiger Substanzen geschwängert bleibt, welche im Schaume des Bieres mit fortgerissen werden können. Sie wurde auf folgende Weise gereinigt: Ich rührte sie in eine grosse Menge Wasser ein, der sie das Aussehn einer schmuzig-grauen Emulsion giebt. Nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde bildete sich ein Absatz, welcher aus den oben beschriebenen braunen Klümpchen bestand, während andere fremdartige Substanzen auf der Oberfläche blieben. Ich nahm diese weg und decantirte die Emulsion, um sie von dem braunen Absatze abzuscheiden. Dieser zeigt einen sehr bittern Geschmack, was mich auf den Gedanken brachte, dass der grösste Theil der Substanzen, aus

denen er besteht, vom Hopfen herkommt. Unter dem Mikroskope schien er aus einer Mischung von Hefenkügelchen und von gelblichen häutigen Fragmenten zu bestehen.

Die trübe Flüssigkeit, decantirt und vierundzwanzig Stunden sich selbst überlassen, erzeugt einen weissen, etwas grauen, zusammenhängenden Absatz. Das obenauf schwimmende Wasser reagirt sauer gegen Lackmuspapier, hat eine schwache gelbe Farbe, einen bittern Geschmack und wird vermittelst des Hebers abgeschieden. Man wiederholt diese Waschung mit viel Wasser zweimal auf die nämliche Weise und wirft den ersten aus gefärbten Theilen bestehenden Absatz weg.

Da bei der vierten Waschung der ganze Absatz vollkommen gleichartig und weiss, das obenauf schwimmende Wasser farblos, geschmacklos und neutral war, so hörte ich auf, ihn mit Wasser zu behandeln. So ist die Hefe beschaffen, die ich zum Typus angenommen habe, um ihre Eigenschaften zu beschreiben. Diese Hefe zeigt sich in Gestalt eines weissen, feinen Breies von ziemlicher Consistenz. Weder das Mikroskop noch die Jodtinctur zeigen die geringste Spur von Stärke darin an. Sie hat ihren Hefengeruch behalten, ist nicht mehr bitter, sondern blos unschmackhaft. Das blaue Lackmuspapier wird durch sie sogleich geröthet. Die saure Eigenschaft scheint indessen nicht ihr anzugehören, sondern sie rührt von Säuren her, deren Natur wir weiter unten betrachten wollen und die sie mit ausserordentlicher Hartnäckigkeit zurückhält.

Durch ausserordentlich lange Waschungen kann die saure Beschaffenheit derselben gänzlich entfernt werden. In diesem letztern Falle entsteht die Frage, ob die letzten Portionen Säure durch das Wasser weggenommen wurden, oder ob in Folge einer beginnenden Zersetzung sich nicht ein wenig Ammoniak bildete, das sie gesättigt hat.

Bei einer Untersuchung unter dem Mikroskope zeigt sich, dass sie einzig und allein aus Kügelchen bestehe, welche zuweilen vollkommen rund, am öftersten aber ein wenig oval sind. Diese Kügelchen sind nicht abgeplattet wie die Blutkügelchen, sie haben eine wirkliche Kugelgestalt. Sie scheinen von einem dünnen schwarzen Kreise umgeben zu sein. Im frischen Zustande scheint ihre mittlere Oberfläche gleichmässig weiss. Wird jedoch die Intensität des Lichtes vermindert, so unterscheidet

man einige kleine schwärzliche, nicht sehr deutliche Puncte darin. Aber nach Verlauf einer gewissen Anzahl von Tagen bemerkt man entweder einen kleinen sehr blassen zweiten Kreis, oder blos einen Kreisabschnitt, der mit einem Halbmonde Aehnlichkeit hat, oder auch 2, 3, 4 bis 5 kleine schwarze Puncte. Zuweilen sind gewisse unter diesen letztern selbst im Mittelpuncte hell, und gleichen auf diese Weise kleinen Kügelchen oder secundären Kreisen. Der grösste Theil der Hefenkügelchen hat eine ziemlich gleichförmige Grösse, sobald sie von einer Gährung herrühren, welche ungehindert und ohne Unterbrechung fortgeschritten ist. Ihr Durchmesser wechselt im Allgemeinen von $1/_{400}$ bis auf $1/_{100}$ Millimeter. Man sieht jedoch zuweilen solche, die noch kleiner oder grösser sind, als diese zwei Zahlen angeben, sie sind aber sehr selten, und am gewöhnlichsten ist ihr Durchmesser von $1/_{200}$ bis $1/_{150}$. Diese Kügelchen sind im Allgemeinen ganz von einander abgesondert. Sehr selten sind sie in kleine Haufen oder zu Ketten vereinigt. Eine gewisse Anzahl derselben hat auf einer ihrer Seiten ein noch kleineres Kügelchen, welches mit dem ersten verbunden ist. Der schwarze um sie herumlaufende Kreis wird am Verbindungspuncte unterbrochen, als wenn das kleine Kügelchen aus dem erstern hervorgegangen wäre. Diese kleinen Kügelchen liegen nicht blos daneben, sie hängen wirklich mit dem grossen Kügelchen zusammen. Denn erzeugt man einen Strom in der Flüssigkeit, so wälzen sich diese doppelten Kügelchen zusammen fort, ohne sich jemals zu trennen. Unabhängig von diesen Kügelchen und von den Puncten oder secundären Kreisen, die in ihrem Mittelpuncte bemerkt werden, sieht man in den sie absondernden Zwischenräumen sehr kleine schwarze Puncte verbreitet, die schwer zu bemerken, zuweilen selten, zuweilen ziemlich zahlreich sind und sich im Zustande der Ruhe nach verschiedenen Seiten hin bewegen können.

Die bequemste Art, sie zu unterscheiden, besteht darin, einen Strom in der Flüssigkeit zu erzeugen. Es ist sehr möglich, dass eine gewisse Anzahl von diesen Puncten nichts Anderes ist als sehr kleine Hefenkügelchen oder Trümmer von organischen Substanzen. Ich glaube aber, dass die grösste Anzahl von der Anwesenheit des phosphorsauren Kalkes herrührt, denn wie wir weiter unten sehen werden, verschwinden sie

zum Theil durch Kochen in Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert wurde.

Die merkwürdigste Eigenschaft dieses Absatzes und die, welche ihn in Verbindung mit dem mikroskopischen Aussehen ganz genau charakterisirt, ist die, dass er die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und in Kohlensäure bewirkt, wenn man ihn mit in Wasser aufgelöstem Zucker bei einer angemessenen Temperatur in Berührung bringt.

Diese Hefe, von der hier die Rede ist, verlor bei der bereits angegebenen Waschung etwas von ihrer Wirksamkeit; sie behielt aber in einem sehr hohen Grade die Gährung erregende Eigenschaft, während das Waschwasser sie nur in einem schwachen Grade besitzt. Beim Trocknen verliert dieser Brei an Gewicht (0,68) und verwandelt sich in eine harte, hornartige, halbdurchsichtige Masse, die sich in röthlich-graue Stücke zertheilt. In Berührung mit Wasser erhält er in wenig Augenblicken sein ursprüngliches Aussehen zurück, sowohl für das blosse Auge als unter dem Mikroskope. Seine Dichtigkeit ist grösser als die des Wassers.

In einer Glasröhre erhitzt, verbrennt diese Hefe mit einem Geruche nach verbranntem Brode und alkalischen Dämpfen, und es setzt sich an den Wänden ein röthlich-gelbes Oel ab, mit einem Worte, man erhält die nämlichen Producte wie bei thierischen Substanzen, welche derselben Operation unterworfen wurden, es bleibt eine poröse, ziemlich harte Kohle zurück, welche salinische Substanzen enthält, deren Natur wir weiter unten betrachten werden.

Ein Theil dieser Hefe wurde als Brei auf dem Boden eines offenen Bechers der Luft ausgesetzt. Funfzehn Tage nachher nahm sie eine fahlgraue Farbe, einen scharfen, widrigen Geruch an, während sie noch eine saure Reaction zeigte. Unter dem Mikroskope blieb das Aussehen der Kügelchen dasselbe, ausgenommen dass ihre Oberfläche nicht so gleichartig und gleichsam narbig schien. Nach anderthalb Monaten wurde die Masse graubraun, hatte einen starken Käsegeruch und alsdann eine etwas alkalische Reaction. Nach einer fünfmonatlichen Aussetzung an die Luft war diese Hefe nicht getrocknet, sie hatte das Aussehen eines braunen erdigen Teiges und war mit Schimmel bedeckt. Sie hatte einen faulen Geruch. In ein wenig Wasser

eingerührt, theilte sie ihm eine sehr geringe alkalische Reaction mit. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, unter dem Mikroskope betrachtet, schien grossentheils aus einer unermesslichen Menge von schwarzen, kleinen, nicht sehr regelmässigen Puncten oder Klümpchen zu bestehen, die mit sehr blassen Kügelchen vermischt waren, welche noch das Aussehen und die Dimensionen der Hefenkügelchen besassen. Ausserdem unterscheidet man in diesem verworrenen Gemenge hier und da einige kleine Krystalle, welche die Gestalt der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia haben. Die Schimmelschicht des obern Theiles scheint aus bald verbundenen, bald durchschnittenen oder mit Kügelchen bedeckten Verzweigungen zu bestehen. In andern Theilen sieht man diese abgesondert oder zu Ketten verbunden. Diese Kügelchen haben ein von den Hefenkügelchen verschiedenes Aussehen. Sie scheinen durch ein schwarzes Kügelchen gebildet zu sein, dessen Mittelpunct allmählig weiss und hell wird und selbst in einem schwarzen und dünnen Kreise eingeschlossen ist. Aus dieser Anordnung entsteht im Allgemeinen ein schwärzliches Aussehen, ganz verschieden von dem, welches die Hefenkügelchen zeigen. Sie sind im Allgemeinen etwas oval und ihr Durchmesser beträgt von $1/_{200}$ bis $1/_{150}$ eines Millimeters.

Wir haben gesehen, dass die Hefe im Wasser unlöslich ist. Jedoch darf man das Wort unlöslich hier nicht in ganz strengem Sinne nehmen. Wirklich bin ich durch wiederholte Waschungen nicht dahin gelangt, dass neues Wasser ihr nichts mehr entzogen hätte. Thénard einerseits und Collin andererseits haben schon die Bemerkung gemacht, dass das Wasser diesem Körper beständig organische Substanzen entzieht. Es muss jedoch bemerkt werden, dass während dieser langen Waschungen die organische Substanz eine beginnende Zersetzung erleiden und so eine kleine Menge löslicher Substanz erzeugen könnte. Wendet man zur Ausziehung der Hefe siedendes Wasser an, so erhält man dieselben Resultate, d. h. es kommt ein Zeitpunct, wo das Wasser nur noch kaum merkliche Mengen organischer Substanzen wegnimmt, und man weiss nicht, ob in diesem Falle die wenige aufgelöste Substanz nicht wirklich ein Product der Zersetzung ist.

Dieser Hefenbrei, in einem Mörser mit einer gleichen Menge weissem Zucker zerrieben, verwandelt sich in einigen Augen-

zum Theil durch Kochen i… schmilzt …, in eine
stoffsäure angesäuert wur… des M… andelöles
Die merkwürdigste … Farbe … und …
welche ihn in Verbind… un…
ganz genau charakter…
Zuckers in Alkohol …
mit in Wasser auf…
peratur in Berüh… …rosk… …h.
Diese Hefe … , so beme… …aben
reits angegebe… …n. Indessen h… …e dickst…
behielt aber … abgenommen, di… …ied rührt
Eigenschaft… …cters. Dieser Untersch… …Dichtigke…
chen Gra… …uschung her, die von der D… …ndem ich
wicht (… …. Zum wenigsten habe ich, ind… …m Syru…
halbdu… …nander zuerst im Wasser, nachher im … …olum…
theilt … …nicht gesehen, dass sich ihre Dimensionen… … die
blic… …ten. Ich weiss nicht, ob diese geringe Vol… …rän…
bl… …rung jedes Kügelchens zur Erklärung der durch d…
…gkeit erlittenen physischen Modification, d. h. seiner Verän…
in der Consistenz, hinreicht. Wenn übrigens der Zuck…
die Hefe in diesem Falle wirkt, so wirkt sie selbst auc…
den Zucker und verwandelt ihn in nicht krystallisirbaren Zu…
Das geht aus den ungedruckten Beobachtungen **Baudrim…** und denen von **Dubrunfaut** hervor *).

Hefe, die, wie ich es angegeben habe, von den fre…md-artigen Extractivstoffen durch drei bis vier Waschungen befreit war, und in einem sehr hohen Grade die Gährung erregende Eigenschaft besass, wurde nach einander der Wirkung des Alkohols und Aethers unterworfen, um sie von den in diesen Auflösungsmitteln löslichen fettigen und extractiven Substanzen zu befreien.

Zweiundsechzig Grrammen dieser feuchten Hefe wurden in Alkohol von 36° eingerührt. Es entstand daraus eine Flüssigkeit, die das Aussehen von geronnener Milch hatte. Nach einer vierundzwanzigstündigen Berührung wurde der flüssige Theil, der eine schöne gelbe Farbe erhalten hatte, decantirt. Sie wurden auf diese Weise viermal in der Kälte behandelt. Da sich

*) *Mémoires de la société d'agriculture de Paris.*

blicken und je nachdem der Zucker schmilzt, in eine Flüssigkeit, welche die flüssige Beschaffenheit des Mandelöles hat. Er verliert zu gleicher Zeit seine weisse Farbe und Undurchsichtigkeit, und die Flüssigkeit wird gelblich und halbdurchsichtig, weswegen ohne Zweifel Döbereiner behauptet hat, dass die Hefe bei diesem Versuche durch den Zucker aufgelöst werde. Es ist aber nur ein unvollkommener Anschein von Auflösung, und wenn die Flüssigkeit unter dem Mikroskope selbst nach einer langen Berührung untersucht wird, so bemerkt man die Hefe mit ihrem kugelförmigen Aussehen. Indessen haben diese Kügelchen merklich an Volumen abgenommen, die dicksten sind alsdann $1/_{150}$ eines Millimeters. Dieser Unterschied rührt nicht von einer optischen Täuschung her, die von der Dichtigkeit der Flüssigkeit abhängt. Zum wenigsten habe ich, indem ich harte Körper nach einander zuerst im Wasser, nachher im Syrup beobachtete, nicht gesehen, dass sich ihre Dimensionen merklich veränderten. Ich weiss nicht, ob diese geringe Volumenverminderung jedes Kügelchens zur Erklärung der durch die Flüssigkeit erlittenen physischen Modification, d. h. seiner Veränderung in der Consistenz, hinreicht. Wenn übrigens der Zucker auf die Hefe in diesem Falle wirkt, so wirkt sie selbst auch auf den Zucker und verwandelt ihn in nicht krystallisirbaren Zucker. Das geht aus den ungedruckten Beobachtungen Baudrimont's und denen von Dubrunfaut hervor *).

Hefe, die, wie ich es angegeben habe, von den fremdartigen Extractivstoffen durch drei bis vier Waschungen befreit war, und in einem sehr hohen Grade die Gährung erregende Eigenschaft besass, wurde nach einander der Wirkung des Alkohols und Aethers unterworfen, um sie von den in diesen Auflösungsmitteln löslichen fettigen und extractiven Substanzen zu befreien.

Zweiundsechzig Grrammen dieser feuchten Hefe wurden in Alkohol von 36° eingerührt. Es entstand daraus eine Flüssigkeit, die das Aussehen von geronnener Milch hatte. Nach einer vierundzwanzigstündigen Berührung wurde der flüssige Theil, der eine schöne gelbe Farbe erhalten hatte, decantirt. Sie wurden auf diese Weise viermal in der Kälte behandelt. Da sich

*) *Mémoires de la société d'agriculture de Paris.*

der Alkohol bei der letzten Behandlung fast nicht gefärbt hatte, so wurde diese Flüssigkeit kochend angewendet. Sie färbt sich dann etwas mehr, ohne nach dem Erkalten trübe zu werden. Es wurden noch zwei Behandlungen, wie diese, mit kochendem Alkohol angestellt. Sie wurde getrocknet und wiederum mit kochendem Aether behandelt, der sich nicht färbte, auf das blaue Lackmuspapier keine Reaction äusserte und sich nach dem Erkalten nicht trübte. Dieser Aether, der Destillation unterworfen, liess als Rückstand eine Flüssigkeit von saurer Reaction die sich nach dem Erkalten trübte und einige Tröpfchen citronenfarbenen Oeles absetzte.

Alle alkoholische Flüssigkeiten, mit einander verbunden, wurden der Destillation unterworfen, bis ungefähr nur noch 150 Grammen von der Flüssigkeit übrig blieben, die auf einer Schale in den Trockenofen gebracht wurden. Diese Flüssigkeit trübt sich nach dem Erkalten, lässt nachher ein halb festes gelbes Fett obenauf schwimmen und klärt sich von Neuem. Man verbindet sie mit dem Rückstande der Destillation von den Aetherbehandlungen und lässt das Ganze fast bis zur Trockne abdampfen. Man nimmt ihn alsdann wieder mit Aether auf, der sich gelb färbt. Dieser Aether lässt nach dem Abdampfen 0,55 eines gelben trüben Oeles von einem nicht angenehmen aromatischen Geruche, der an den des Oeles erinnert, welches man direct aus Gerste durch Aether erhält. Bei 5 + 0 zeigt es die Consistenz von dickem Honig, es hat anfangs einen süssen und aromatischen Geschmack, der aber bald scharf wird. Dieses Oel, dessen Reaction sauer ist, macht auf Papier bleibende Flecken. Indessen verliert dieser Flecken, über eine glühende Kohle gebracht, schneller sein glänzendes Aussehen als der, welcher auf dem nämlichen Papiere durch Nelkenöl erzeugt wurde. In kleiner Menge mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, löst es sich zum Theil bald auf und die Auflösung nimmt eine ziemlich schöne kirschrothe Farbe an.

Der Rückstand der alkoholischen Auflösung, von der das Oel durch Aether abgeschieden wurde, wog, bis zur Trockne abgedampft, 1,03. In diesem Zustande hat er die Gestalt eines zerreiblichen trocknen Extractes, das etwas Feuchtigkeit anzog, eine schöne hyacinthrothe Farbe hatte, durchsichtig war und einen angenehmen an Osmazom erinnernden aromatischen Ge-

ruch besass. Sein Geschmack ist anfangs pikant, nachher süss und fade und wird endlich scharf. Etwas davon, in einer Glasröhre erhitzt, verbreitete einen unangenehmen Geruch und alkalische Dämpfe.

Eine andere Menge dieses Extractes, wieder mit Wasser behandelt, löste sich darin mit Leichtigkeit auf und bildete eine helle Auflösung, welche folgende Eigenschaften besass: Sie röthete das Lackmuspapier, das salpetersaure Silberoxyd bildete darin einen geringen graurothen Niederschlag, welcher in einem kleinen Ueberschusse von Salpetersäure völlig löslich war. Das Chlorbaryum trübt sie nicht, das essigsaure Bleioxyd erzeugt darin einen grauweissen, sehr reichlichen Niederschlag. Das oxalsaure Ammoniak verändert die Durchsichtigkeit derselben sehr wenig. Dieses trockene Extract, in Chlorwasserstoffsäure eingerührt, löst sich darin ohne Aufbrausen schnell auf und bildet eine strohgelbe Auflösung, die sich nicht violet färbte. Diese Reactionen zeigen daher unabhängig von den Extractivstoffen etwas Kalk und eine oder mehrere Säuren, welche weder Chlorwasserstoffsäure noch Schwefelsäure sind.

Der übrige Theil des alkoholischen Extractes wurde in Wasser aufgelöst und der Auflösung essigsaures Bleioxyd zugesetzt, welches die Bildung eines rothen, schmuzigen, reichlichen Niederschlages bewirkte, der auf einem Filter gewaschen und zu einer besondern Untersuchung getrocknet wurde. Die Auflösung, von diesem Niederschlage durch Filtriren abgesondert, war alsdann fast ganz entfärbt und ohne Osmazomgeruch. Diese Flüssigkeit, von dem überschüssigen Bleioxyde durch Chlorwasserstoffsäure befreit, wurde zehn Minuten lang mit einer Milch von Zinkhydrat gekocht, nachher von Neuem filtrirt und in den Trockenofen zum Abdampfen gebracht. Gegen das Ende der Abdampfung setzten sich darin kleine dünne Krystalle ab, und später blieb nur eine gelbe, feuchte, krystallinische Lage. Es wurde eine sehr kleine Menge Wasser hinzugesetzt, welche zuerst die Extractivstoffe auflöste und einen geringen Absatz eines weissen krystallinischen Pulvers liess. Es wurde schnell decantirt, um die Krystalle zu isoliren. Diese wurden in etwas Wasser wieder aufgelöst, welche einer neuen Abdampfung ausgesetzt wurden, um eine regelmässigere und reinere Krystallisation zu erhalten. Sie wurden wieder in den Trockenofen ge-

bracht, und es fanden sich am folgenden Tage wirklich neue weisse Krystalle, von denen die Flüssigkeit abgeschieden wurde.

Bei der damit vorgenommenen mikroskopischen Untersuchung wurden zwei Arten von sehr regelmässigen Krystallen mit scharf gezeichneten Formen entdeckt. Diess sind 1) Prismen von verschiedener Länge, von denen aber eine ziemliche Anzahl $^{10 \text{ bis } 15}/_{100}$ Millimeter Länge und $^{1}/_{100}$ Breite hatte Einige dieser Krystalle waren unter rechtem Winkel, die andern schief abgestumpft; 2) sieht man eine grosse Menge schöner langer Nadeln, die nach einer Axe oder einem Mittelpuncte zu verbunden sind, von wo sie so ausgehen, dass sie divergirende Strahlen bilden. Einige dieser Gruppen haben einen Durchmesser, der sich bis auf $^{40}/_{100}$ eines Millimeters erstreckt. Die grösste Länge dieser Nadeln muss also durch die Hälfte dieser Zahl dargestellt werden. Ihre Dicke beträgt $^{1}/_{400}$ bis $^{1}/_{200}$ eines Millimeters.

Da die Gestalt der ersten Krystalle genau denen des milchsauren Zinkoxydes gleich war, wie sie Thénard beschrieben hat, und wie ich sie auf künstlichem Wege erhalten habe, so schloss ich daraus, dass diese Krystalle von demselben Salze herrührten, und dass folglich die Milchsäure eine von denen ist, welche die Hefe begleiten, wenn sie aus den die geistige Gährung erleidenden Flüssigkeiten gefällt wird.

Was die zweite Art von Krystallen betrifft, so war mein erster Gedanke, dass sie von demselben Salze herrührten, und dass ein zufälliger, bei der Krystallisation eingetretener Umstand sie bestimmt habe, sich zu feinen Nadeln zu vereinigen. Erwägt man aber, dass ich dieses Gemenge mehrmals auflöste und krystallisiren liess, und dass ich immer diese Gruppen divergirender Nadeln erhielt; dass sich andererseits niemals etwas Aehnliches erzeugte, wenn ich das künstliche milchsaure Zinkoxyd krystallisiren liess: so muss man hinsichtlich ihrer Natur in Zweifel bleiben. Die geringe Menge, welche ich von dem salinischen Gemenge hatte, gestattete mir nicht, sie zu isoliren.

Der aus dem alkoholischen Extracte vermittelst essigsauren Bleioxydes erhaltene Niederschlag, den ich bei Seite gesetzt hatte, wurde in einem Platintiegel der Wirkung einer nach und nach erhöhten Wärme ausgesetzt. Er gab anfangs einen Geruch nach

gebratenem Fleische von sich, nachher nach verbranntem Horne. Die Dämpfe, welche sich daraus entwickeln, sind alkalisch. Nach dem Glühen blieben harte Stücke von einer matten weissgelben Farbe zurück. Diese, vor dem Löthrohre auf einer Kohle erhitzt, schmolzen bei der Weissglühhitze und nahmen die Gestalt von glänzend grauen, harten, zerreiblichen Kügelchen mit ebener Oberfläche und glänzendem Bruche an. Ich erhielt durch dieses Schmelzen auf der Kohle kein metallisches Kügelchen. Da dieses Resultat dem ganz ähnlich war, das ich erhielt, als ich phosphorsaures Bleioxyd, welches durch die Zersetung des dreifach-basischen essigsauren Bleioxydes erhalten wurde, auf dieselbe Weise schmolz, so schloss ich daraus, indem ich mich zugleich auf die vorher angegebenen Reactionen stützte, dass der in Rede stehende Niederschlag phosphorsaures Bleioxyd enthalte, dessen Säure mit den animalischen und aromatischen Substanzen verbunden gewesen sei, welche der Alkohol ursprünglich der Hefe entzogen hatte, und dass folglich Phosphorsäure, frei oder gebunden, eben so wie Milchsäure, einen Bestandtheil der Hefe ausmache.

Die so durch Wasser, Alkohol und Aether ausgezogene und getrocknete Hefe zeigte sich jetzt in Klümpchen von reiner, matt weisser Farbe, welche sich zu einem weissen Pulver zerreiben liessen. Sie hatte fast gar keinen Geruch mehr und besass kaum einen geringen faden Geschmack. Angefeuchtet und mit Lackmuspapier in Berührung gebracht, macht sie es noch roth, aber nur schwach. Wird sie, auf diese Weise angefeuchtet, unter dem Mikroskope untersucht, so sieht man, dass das Aussehen der Kügelchen nur sehr wenig verändert ist. Diese haben blos an Volumen abgenommen, da ihr Durchmesser jetzt gewöhnlich $\frac{1}{200}$ eines Millimeters betrug und der schwarze Randkreis deutlicher war, was ihnen im Allgemeinen ein nicht so blasses Aussehen giebt. Uebrigens schien ihr Mittelpunct immer, wie zuvor, mit schwarzen Puncten gleichsam wie besäet zu sein. Wird dieser Körper so der Wirkung verschiedener Agentien unterworfen und werden seine löslichen Stoffe ausgezogen, so besitzt er nicht mehr die Gährung erregende Eigenschaft. Diess ist das Skelett der Hefe, welches noch die ursprüngliche Gestalt zeigt, aber jetzt der wesentlichen Eigenschaft beraubt ist, durch die sie ihr Dasein anzeigt.

Dieses Product, mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben, ertheilt sich darin sehr gut und bildet in kurzer Zeit eine etwas icke und sich wie Faden ziehende Auflösung. Diese ist anfangs rblos, sie wird aber nachher gelblich, darauf nach Verlauf eies Tages erhält sie eine schöne kirschrothe Farbe. Alsdann, urch vier Theile Wasser verdünnt, bildet sie einen grauen, ockigen Absatz, der unter dem Mikroskope schwammig und icht kugelförmig erscheint. Die Hefe, welche nicht, wie diese, it Alkohol behandelt wurde, sondern blos durch Waschungen it Wasser von den fremdartigen Substanzen befreit wurde, heilte in einigen Fällen der Schwefelsäure eine schöne kirschothe Farbe mit. Es ist leicht, sich von dieser schnellen Wirung Rechenschaft zu geben, weil wir gesehen haben, dass das on der Hefe erhaltene Oel diese Eigenschaft in hohem Grade esitzt, und es ist selbst wahrscheinlich, dass die Hefe einzig nd allein seiner Anwesenheit diese Eigenschaft verdanke.

Mit concentrirter Salpetersäure in Berührung gebracht, verchwand die auf diese Weise ausgezogene Hefe langsam, aber ollständig, und bildete eine strohgelbe Auflösung.

Die Phosphorsäure in sehr concentrirter und kalter Auflöung schien keine so ausgezeichnete Wirkung auf diese Küelchen zu äussern, aber die Auflösung erfolgte beim Kochen iemlich vollständig.

Mit Chlorwasserstoffsäure nimmt diese Hefe bei einer Temeratur von 20° C. anfangs eine gelbe Farbe an, nachher verchwindet sie langsam und bildet eine etwas trübe violette Aufösung, in der nur noch sehr wenig Kügelchen bemerkt werden.

Wird statt concentrirter Chlorwasserstoffsäure die nämliche äure, mit funfzehn Theilen Wasser verdünnt, angewendet und arin die Hefe gekocht, so verändern die Kügelchen ihre Getalt nicht, und die einzige Veränderung, die nach dem Sieden emerkt wird, ist das fast völlige Verschwinden der kleinen, ünnen, schwarzen Puncte, die zwischen den Kügelchen sich efinden. Die saure Auflösung, bis zur Trockne abgedampft, gab n schwärzliches Extract, welches nach dem Glühen einen Rückand von Kohle liess, in der phosphorsaurer Kalk und phosorsaure Magnesia gefunden werden. Diese Umstände lassen ch glauben, dass die erwähnten schwarzen Puncte, welche

sich an den Kügelchen befinden, zum Theil von der Gegenwart des phosphorsauren Kalkes herrührten.

Die Essigsäure äussert nur sehr wenig Wirkung auf die Hefe. 0,50 Grammen derselben, in Essigsäure von 10° (Weinessig von Mollerat) eingerührt, blähten sich kaum, nahmen kein gallertartiges Aussehen an, wie es bei dem Käsestoff geschieht. Dieses Gemenge wurde einige Minuten lang gekocht, nachher stehen gelassen. Die saure Flüssigkeit blieb nach dem Filtriren farblos, und die auf dem Filter zurückgebliebene Hefe hatte nach dem Waschen und Trocknen kaum 0,01 verloren. Das mikroskopische Aussehen blieb dasselbe, ausgenommen dass in dem Volumen der Kügelchen eine geringe Verminderung stattgefunden hatte. Die saure Flüssigkeit, durch kohlensaures Natron neutralisirt, bildete einen flockigen, weissen, leichten, nicht sehr reichlichen Niederschlag.

Die Auflösung des Aetzkali's äussert kalt keine deutliche Wirkung auf die Hefenkügelchen; bei der Siedhitze aber lösen sie sich grösstentheils auf.

0,50 ausgezogener, vollkommen trockener Hefe wurden in eine verdünnte Auflösung von Aetzkali eingerührt. Es entstand daraus eine weissliche Flüssigkeit, die ein geronnenes Aussehen hatte. Unter dem Mikroskope zeigten die Kügelchen ihr gewöhnliches Aussehen, blos dass sie zu kleinen Haufen vereinigt waren. Nach mehrstündigem Einweichen wurde sie sieben bis acht Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit nahm ein grünliches Aussehen an, ohne sich völlig aufzuklären, und es schieden sich bei ruhigem Stehen Flocken von schmuzig grauweisser Farbe ab. Dieser Absatz, auf einem Filter gesammelt und gewaschen, hat folgendes mikroskopische Aussehen: In einander gemischte, kleiner gewordene, zusammengehäufte, blasse Kügelchen, um die kein schwarzer Kreis herumläuft, wie zuvor, sondern mit blasser, nicht scharf bezeichneter Peripherie. Die meisten haben auf ihrer Mitte einen sehr schwarzen Punct. Nach dem Trocknen besteht dieser Absatz aus einer schwarzen, dünnen, sehr anhangenden Schicht und wiegt blos 0,06. Man sieht also hieraus, dass fast der ganze organische Stoff aufgelöst worden ist, indem die erhaltene Menge Rückstand nicht beträchtlicher war als die der in der Hefe enthaltenen unlöslichen salinischen Substanzen.

Die alkalische Auflösung, von dem vorhergehenden Absatze durch Filtriren abgeschieden und mit Waschwasser verbunden, war gelblich. Sie wurde mit Essigsäure im geringen Ueberschusse versetzt, wobei sich ein flockiger, weisser, leichter Niederschlag bildete, welcher unter dem Mikroskope keine Kügelchen mehr zeigte. Dieser Niederschlag, vermittelst des Filters abgeschieden und gehörig gewaschen, verwandelte sich in eine sehr dünne zersprungene Schicht von einer erdbraunen Farbe und wog 0,04. Dieses Gewicht, zu dem des nicht durch Aetzkali angegriffenen Rückstandes hinzugesetzt, giebt zusammen 0,10. Das Kali hielt daher 0,40 einer Substanz, welche die Essigsäure nicht daraus fällen konnte, aufgelöst.

Die Wirkung des Ammoniaks auf die Hefenkügelchen ist der des Kali's ähnlich, nur ist sie nicht so kräftig. So scheint dieses Alkali in concentrirter Auflösung sie in der Kälte nicht zu verändern. Nach einem einige Minuten langen Kochen in einer langen Röhre entzieht ihnen dieses Alkali eine gewisse Menge ihrer Substanz, sie werden aber durchaus nicht so stark als vom Aetzkali angegriffen. Es lässt sich indessen vermuthen, dass, wenn man grössere Vorsicht gebrauchte, um die Verflüchtigung des Ammoniaks während des Siedens zu hindern, sich die Hefe endlich eben so gut als mit dem Aetzkali auflösen würde.

Das kohlensaure Natron greift sie gleichfalls an, aber nur schwach. 0,50 von derselben sehr trocknen Hefe werden zuerst, um sie einzuweichen, in eine mit 16 Grammen kohlensaures Natron hinreichend verdünnte Auflösung gebracht, nachher wurde sie sieben bis acht Minuten lang gekocht und dann filtrirt. Die abgelaufene Flüssigkeit färbte sich nicht merklich, und der auf dem Filter zurückgehaltene Absatz behielt noch sein ursprüngliches mikroskopisches Aussehen. Dieser Rückstand wog nach dem Waschen und Trocknen 0,35; was 0,15 durch das Salz aufgelöste Substanz beträgt. Die alkalische Auflösung, durch Essigsäure gesättigt, gab keinen Niederschlag. Es ist daher nicht allein die Menge der der Hefe durch das kohlensaure Natron entzogenen Substanz weit geringer als bei dem Aetzkali, sondern sie scheint nicht genau von derselben Natur zu sein.

Ein Gramm Hefe, durch Alkohol ausgezogen und in einem Platintiegel erhitzt, verbrannte mit einer wenig lebhaften gelblichen Flamme unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches

und alkalischer Dämpfe, fast wie die, welche blos mit Wasser gewaschen wurde. Nachdem sie eine halbe Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt worden war, war die zurückbleibende kohlige Masse nicht völlig eingeäschert. Sie war leicht, porös, hart, mit glänzenden, metallähnlichen Schüppchen. Ihr Gewicht betrug 0,13. Mit Wasser behandelt, trat sie etwas phosphorsaure Magnesia nebst einem geringen Ueberschusse von Säure an dasselbe ab. Die Chlorwasserstoffsäure entzog ihr ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Die so von ihren Salzen befreite Kohle wog 0,08.

Das Cyaneisenkalium zeigte kein Eisen in diesen Flüssigkeiten an.

Zusammensetzung. — Da die Hefe bei ihrer Zersetzung Ammoniak liefert, so folgt, dass der Stickstoff eines ihrer Elemente sei. Ausserdem habe ich die Anwesenheit des Schwefels durch das Verfahren von Creuzburg dargethan. Ich nahm in dieser Absicht eine gewisse Menge Hefe, die ich mit einer schwachen Auflösung von Aetzkali in eine Tubulatretorte brachte. Ich erwärmte das Ganze einige Zeit, setzte dann nach und nach einen Ueberschuss von Schwefelsäure zu. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde ein mit essigsaurem Bleioxyd bestrichenes und an dem Tubulus aufgehängtes Papier zum Theil geschwärzt.

Die Hefe besteht daher, abgesehen von den Säuren so wie von den unlöslichen Salzen, welche sie bei ihrer Fällung mit aufnimmt und die gar nicht zu ihrer Zusammensetzung gehören, aus fünf Elementen: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff Stickstoff und Schwefel.

Aus dieser Anwesenheit des Schwefels erklärt sich der Geruch nach faulendem Kohl, den die Waschwasser der Hefe haben und der schon von Collin angegeben wurde. (*Annales de Chimie et de Physique, t. 30. S. 49.*)

Als ich meine Versuche mit der Hefe begann, hatte ich die Absicht, eine Elementaranalyse derselben anzustellen, ich erkannte aber sogleich die Unmöglichkeit, sie auf eine für die Wissenschaft wahrhaft nützliche Weise vorzunehmen. Man weiss nicht, wenn man mit den Waschungen der Hefe aufhören soll, weil das Wasser ihr beständig einige Substanzen zu entziehen scheint. Da ausserdem, wie wir bereits gesehen haben, die Hefe von einer sehr complicirten Natur ist, so ist es nicht möglich, sie von den Extractivstoffen, den öligen oder salinischen

Substanzen, von denen wir gesprochen haben, auf eine Weise zu befreien, wie es zur Anstellung einer Elementaranalyse erforderlich ist. Und, auch angenommen, dass man diesen Zweck wirklich erreicht, so würde das so gewaschene Product nicht mehr den Namen der Hefe verdienen. Das sind die Gründe, die mich davon zurückhielten.

Nachdem ich jetzt die Eigenschaften der Bierhefe angegeben habe, bleibt mir noch übrig, von denen des diabetischen Fermentes zu sprechen. Da ich aber seine Eigenschaften schon anderswo *) angegeben habe, so werde ich mich hier begnügen, sie in der Kürze in das Gedächtniss zurückzurufen, und zwar unter Vergleichung mit denen der Bierhefe.

Bierhefe.	Ferment des diabetischen Urins.
Weisser Brei, bestehend einzig und allein aus Kügelchen, die zuweilen regelmässig kugelförmig, am öftersten etwas oval sind. Der Durchmesser dieser Kügelchen wechselt gewöhnlich zwischen $\frac{1}{400}$ und $\frac{1}{100}$ eines Millimeters, selten mehr. Seine gewöhnlichste Grösse aber ist von $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{150}$.	Weisser Brei; Kügelchen gerundet oder oval, von einem Durchmesser, welcher zwischen $\frac{1}{400}$ und $\frac{1}{150}$ eines Millimeters wechseln kann. Die gewöhnlichste Grösse ist $\frac{1}{200}$.
Eigenthümlicher Hefengeruch.	Aehnlicher Geruch.
Im Wasser unlöslich.	Im Wasser unlöslich.
Tritt dem Alkohol Extractivstoffe von Osmazomgeruch, Milchsäure und eine ölige Substanz ab.	Der Alkohol entzieht ihm gleichfalls Extractivstoffe, die ebenfalls Osmazomgeruch haben, eine Säure, die mir auch Milchsäure zu sein schien, und ein gelbes Oel.
Der Aether entzieht dem alkoholischen Extracte ein gelbes trübes Oel von einem unangenehmen aromatischen Geruche in dem Verhältnisse von ungefähr 0,04 des Gewichtes der angewandten trocknen Hefe.	Das durch Aether entzogene Oel ist gelb, hell, von einem angenehmen aromatischen Geruche. Es beläuft sich ungefähr auf 0,06 des Gewichtes des trocknen Fermentes.

*) S. dieses Journal, p. 307 im vorigen Hefte.

Die Schwefelsäure löst sie auf, wobei sie eine kirschrothe Farbe annimmt. Diese Farbe zeigt sich sehr geschwind, wenn der Hefe ihr Oel nicht entzogen wurde.	Von seinem Oele nicht befreit und in concentrirter Schwefelsäure eingerührt, theilt es ihr sehr schnell eine schöne kirschrothe Farbe mit.
In Berührung mit Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 20° C. gebracht, löst sie sich sogleich darin auf, wobei sie eine violette Auflösung bildet.	Desgleichen.
Sie bläht sich nicht in der Essigsäure, wie es in gleichem Falle der Käsestoff thut, wobei er gallertartig wird. Durch Kochen wurde nur eine sehr geringe Menge ihrer Substanz aufgelöst, welche durch das kohlensaure Natron gefällt worden war.	Blähte sich nicht in der Essigsäure und nahm kein gallertartiges Aussehn an. Durch Kochen wurden die Kügelchen nicht merklich verändert. Jedoch erzeugte das Aetzkali einen flokkigen Niederschlag in der filtrirten Flüssigkeit.
Durch Kochen in einer mit Aetzkali verdünnten Auflösung behandelt, verlor sie 0,88.	Eben so mit Aetzkali behandelt, verlor es 0,76.
Die Kügelchen, in anfangs kaltes, nachher bis zur Temperatur des kochenden Wassers erwärmtes Ammoniak zum Einweichen gebracht, wurden nur wenig angegriffen und sie erschienen unter dem Mikroskope fast mit ihrem gewöhnlichen Aussehn.	In Ammoniak eingeweicht, nachher einige Minuten lang mit demselben gekocht, verlor es nur 0,18 und die Kügelchen, welche den Rückstand bildeten, schienen unter dem Mikroskope nicht merklich verändert.
Beim Glühen verbrennt sie mit einer wenig lebhaften Flamme, indem sie alkalische Dämpfe verbreitet und als Rückstand eine kohlige Masse zurücklässt, welche 0,13 wiegt.	Dieselben Erscheinungen beim Glühen, blos dass der Rückstand der Kohle 0,20 wiegt.
Die Kohle, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, tritt ihr 0,05	Wird der Kohlenrückstand mit Wasser, nachher mit der näm-

ıes Salzgemenges ab, welches s phosphorsaurem Kalke und osphorsaurer Magnesia, nebst nem sehr geringen Ueberhusse von Phosphorsäure beeht. Die Menge der zurückeibenden reinen Kohle beträgt ,08.	lichen Säure behandelt, so entzog ihm letztere ein Gemenge von Salzen, das 0,12 wog und aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalke und phosphorsaurer Magnesia, nebst einem geringen Ueberschusse von Säure bestand.
ie besteht aus Sauerstoff, Wasrstoff, Kohlenstoff, Stickstoff ıd Schwefel.	Sie besteht aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel.

Die charakteristische Eigenschaft, die Umwandlung des ackers in Alkohol zu bewirken, ist in beiden Hefenarten gleich.

Als ich zuerst die Natur des Absatzes des diabetischen rines erkannte, versuchte ich mehrere Male seine Gährung zeugende Kraft in Vergleich mit der der Bierhefe. Bald ıtte die eine, bald die andere den Vorzug, woraus ich schloss, ss sie dieselbe Energie hätten.

Es schien mir daher, als beständen zwischen den Eigenhaften dieser beiden Körper keine Verschiedenheiten, die so deutend wären, dass man aus ihnen zwei verschiedene Ara machen könnte.

Wir sahen zwar, dass das durch Aether erhaltene Oel i den zwei Fermenten nicht identisch zu sein schien, dass e in dem Rückstande von dem Ausglühen des diabetischen ermentes gefundene Menge unlöslicher Salze beträchtlicher : als die der Bierhefe und dass sie ein Salz mehr enthält, ımlich kohlensauren Kalk. Es ist mir aber nicht sehr wahrheinlich, dass das Ganze dieser Stoffe einen wesentlichen ıd nothwendigen Theil der Hefenkügelchen ausmache, oder enn das Oel, der phosphorsaure Kalk u. s. w. gänzlich darin ıthalten sind, so glaube ich, dass diese Körper aus den oranischen Substanzen herstammen, in deren Mitte die Hefe entseht, und dass sie nach der Natur dieser letzteren Abändeıngen darbieten müssen, ohne jedoch jemals die Beschaffenheit er Kügelchen wesentlich zu modificiren.

§. 2. Ferment der Weintrauben, der Johannisbeeren, des Eiweisses u. s. w.

Nicht weniger interessant als die vorhergehenden Fermente ist das der Trauben, das ich mir in grosser Menge verschaffen zu können gewünscht hätte, um es mit derselben Genauigkeit zu untersuchen. Da aber die Jahreszeit allzu sehr vorgerückt war, als ich meine Versuche begann, so musste ich mich mit der folgenden kurzen Prüfung begnügen.

Gegen das Ende des Monats October im Jahre 1837 presste ich weisse Trauben aus. Ich filtrirte den Saft durch Papier, um ihn vollkommen hell zu erhalten. Diese Flüssigkeit, einer Temperatur von ungefähr 20° C. ausgesetzt, trübte sich sogleich und nach Verlauf von ungefähr drei Tagen fing sie an offenbare Anzeichen von Gährung zu geben. Als diese vollendet war, wusch ich den Absatz, der sich in der Flüssigkeit gebildet hatte, mehrere Male und ich erhielt ihn als ein grauweisses Magma, das weniger Zusammenhang hatte als die Bierhefe, einen sauren Geruch besass und das Lackmuspapier stark röthete. Unter dem Mikroskope erschienen die Kügelchen theils kugelrund, theils etwas oval. Ihr Durchmesser, wie bei denen der Bierhefe, beträgt von $^1/_{400}$ bis $^1/_{100}$; aber der der grössten Anzahl ist $^1/_{200}$ bis $^1/_{150}$.

Eine Portion dieses Absatzes, mit Schwefelsäure gemischt, schien sich darin zum Theil aufzulösen und theilte ihr eine etwas braune Farbe mit. Den folgenden Tag hatte die Flüssigkeit eine deutliche kirschrothe Farbe.

Eine andere Portion, in Chlorwasserstoffsäure eingerührt und in den Trockenofen gebracht, bildete daselbst nach Verlauf eines Tages eine etwas trübe Auflösung von einer schönen violetten Farbe.

Endlich lässt sich dieses Ferment kalt in die Auflösung des Aetzkali's einrühren, ohne sich darin aufzulösen; aber durch die Wirkung der Hitze scheint es grossentheils zu verschwinden. Jedoch fand sich den folgenden Tag unten in der Flüssigkeit ein Absatz, der unter dem Mikroskope aus blassen und veränderten Kügelchen zu bestehen schien.

Wir finden daher bei dieser kurzen Untersuchung des Traubenfermentes das Aussehen und die vornehmsten Eigenschaften der vorhergehenden Fermente wieder.

Ich unterwarf gleichfalls Mohrübensaft, Wachholderaufguss, Saft von Johannisbeeren, den ich nach Appert's Verfahren aufbewahrt hatte, der Gährung, und ich sah darin sich ovale Kügelchen entwickeln, die ein denen der vorhergehenden ganz ähnliches Aussehen zeigten.

Ich sah in dem Safte der Mohrüben Kügelchen von einer sehr länglichen Gestalt erscheinen, die bis auf $\frac{1}{50}$ eines Millimeters in der Länge hatten; sie sind aber sehr selten und sind dieser Hefe nicht eigenthümlich, denn ich habe sie gleichfalls im diabetischen Urine beobachtet.

Ich habe auch unter dem Mikroskope den Absatz untersucht, der sich bildet, wenn man sich des Eiweisses bedient, um die Gährung des Zuckers zu bewirken. Dieser zeigte sich, wie alle andern, in Gestalt von Kügelchen, aber von einem kleineren Durchmesser. Die Anzahl der sphärischen Kügelchen war weit grösser als die der ovalen. Ihr Durchmesser betrug von $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{200}$. Uebrigens hatten sie das gewöhnliche Ansehen der Kügelchen anderer Fermente.

Ich habe die Gährung des Zuckers durch Milch, gesunden Urin, Eidotter bewirkt und erhielt immer Absätze, welche Kügelchen von der angegebenen Art enthielten und nur geringe Abweichungen in der Dicke oder in der weissen oder grauen Farbe des Absatzes zeigten. Diese geringen Unterschiede schienen mir von der mehr oder weniger günstigen Art abzuhängen, mit der die Erscheinung erfolgt, welche sie erzeugt. Ich glaubte daher zu bemerken, dass, wenn die Gährung mit Schnelligkeit sich entwickelt und ungehindert und ohne Unterbrechung vorschreitet, wie bei dem Mohrübensafte, die unter diesem günstigen Einflusse entstehenden Kügelchen gross und gut entwickelt sind. Zeigt sich dagegen die Gährung nur auf eine langsame Weise, schreitet sie mit wenig Lebhaftigkeit vor und wird oft unterbrochen, so sind die entstandenen Kügelchen klein und unentwickelt, und der aus ihrer Zusammenhäufung entstehende Absatz ist oft grau oder sogar braun.

Ich glaube also nach Allem, was ich so eben angeführt habe, und was auch die in Thénard's Werke ausgesprochene Ansicht ist, behaupten zu können, dass der Absatz, welcher sich während der geistigen Gährung verschiedener Substanzen bildet, die fähig sind sie zu erleiden, ein Körper von einer

neuen Bildung ist, der durchaus nicht zum voraus vorhanden ist, sondern der unter diesen Umständen auf Kosten organischer Substanzen zu entstehen scheint, welche in der Chemie als sehr verschiedenartig betrachtet werden. Aus diesem Gesichtspuncte betrachtet, darf die Gährung nicht mehr einzig und allein als eine Zersetzung betrachtet werden, sondern blos als eine Modification, während welcher sich zu derselben Zeit organische und unorganische Producte bilden.

Der Stoff, dem sich die Hefe am meisten hinsichtlich ihrer chemischen Natur nähert, ist der Käsestoff. Sie unterscheidet sich davon durch die Kügelchen, ihre Unlöslichkeit in der Essigsäure, ihre geringe Löslichkeit im Ammoniak. Sie nähert sich auch sehr dem Kleber von Beccaria. Man unterscheidet sie gleichfalls davon durch ihr mikroskopisches Aussehen, welches bei dem Kleber keineswegs Kügelchen zeigt, so wie auch durch die Wirkung der Essigsäure, die in beiden Fällen nicht dieselbe ist.

Die Hauptarbeit, in deren Folge eine Mehrheit von Gährungsmitteln angenommen wurde, ist die von Collin. Sie ist im Allgemeinen mit grosser Genauigkeit abgefasst und ich habe im zweiten Theile dieser Abhandlung oft Gelegenheit gehabt, sie anzuführen. Dieser Chemiker hat indessen diese verschiedenen Gährungsmittel nicht ohne Vorbehalt angenommen, denn er setzt hinzu: „Man begreift leicht, wie nothwendig es sei, bei einem Gegenstande wie diesem behutsam zu sein, denn es wäre z. B. möglich, dass dieser Eiweissstoff, dieser Kleber, dieser Käsestoff, dieser Urin u. s. w. die Umwandlung des Zuckers in Alkohol nur bewirken könnten, indem sie durch ihre freiwillige Zersetzung eine Substanz erzeugten, welche allein die Gährung erzeugende Kraft besässe, so dass die Vielfachheit der Gährungsmittel nur dem Anscheine nach stattfände, während es wirklich nur ein einziges Gährungsmittel gäbe. Diese Meinung ist nicht sehr wahrscheinlich, die Analyse aber muss sie entweder als unrichtig oder richtig erweisen.“ *(Annales de Physique et de Chimie, t. XXVIII. p. 140.)*

Ich behaupte also, indem ich dem von Collin gegebenen Beispiele folge:

Es ist gewiss, dass die während der Umwandlung des Zuckers in Alkohol abgesetzten Gährungsmittel eine ähnliche

Organisation haben, worin sie mit einander übereinstimmen, und sich von den Substanzen unterscheiden, aus denen sie entstehen. Nach dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse von diesem Gegenstande betrachte ich sie als identisch. Es ist aber nöthig, bei einem so schwierigen Gegenstande behutsam zu sein, und es wäre möglich, dass man später einige organische oder chemische Verschiedenheit zwischen diesen Kügelchen entdeckte.

Endlich setze ich noch am Schlusse hinzu, dass kugelrunde Körper von dem nämlichen Aussehen, wie diese, unter Umständen entstehen können, die von der geistigen Gährung ganz unabhängig sind. So sieht man, wie sich in dem sich selbst überlassenen Urin, welcher nicht die geringste Spur von Zukker anzeigte, weisse ovale Kügelchen mit schwarzem Kreise entwickeln, welche genau das Aussehen und die Dimensionen derer der Fermente haben und auch die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben besitzen. Da ich aber diese Kügelchen, von denen ich schon gesprochen habe, *) lange Zeit nicht habe untersuchen können, so will ich hier nichts weiter davon sagen, da ich mir vorgenommen habe, darauf später zurückzukommen, wenn sich die Gelegenheit dazu darbietet. **)

(Fortsetzung folgt.)

*) *L'Epérience* vom 31. December 1837. S. 12 und 14 und dasselbe Journal vom 15. März 1838.

**) Seitdem ich diese Bemerkungen niedergeschrieben habe, erschien in dem *Répertoire de Chimie* (Märzheft 1838) eine aus dem Journal für praktische Chemie Bd. XI. S. 385 entlehnte Abhandlung über die Hefe, aus der man ersah, dass der Verfasser, F. Kützing, Producte von einem der Hefe oder ihren Vegetationen ähnlichen Aussehen in Flüssigkeiten von sehr verschiedenartiger Natur beobachtet hat, von denen die meisten keinen Zucker enthalten konnten. So hat sich aus seinen Beobachtungen ergeben, dass die Flocken, welche sich in den destillirten Wässern in den Auflösungen der Chromsäure, der mit Goldchlorür und Zinnchlorür vermischten Chromsäure, derselben Säure und des Brechweinsteins absetzen, aus Kügelchen oder Fäden von einem Aussehen bestehen, die denen der Bierhefe mehr oder weniger ähnlich sind. (In diesen Salzauflösungen müssten die Kügelchen von organischen Substanzen herrühren, die nicht zu den angewendeten Salzen gehören.) Da der Verfasser die Gährung erregende Eigenschaft von keinem dieser Producte durch Zusammenbringen mit Zucker geprüft hat, so bleibt noch zu untersuchen übrig, ob diess wirkliche Fermente im eigentlichen Sinne des Wortes sind. Aus diesem allen geht aber sehr

LXIV.

Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. *)

II. Schreiben des Freiherrn v. **Berzelius** *an H.* **Pelouze.**

(Compt. rend. T. VI. p. 629.)

Seit meinem letzten Schreiben hat die Chemie uns genug Stoff zur Unterhaltung geliefert. Sie werden mir erlauben, hier davon Gebrauch zu machen. Die wissenschaftliche Proclamation der HH. Dumas und Liebig vom 20. October vorigen Jahres **), hat mir zu einer lebhaften Satisfaction gereicht. Die theoretischen Ansichten, welche sie entwickelt, auf eine so klare, genaue und elegante Weise, haben mir um so mehr Vergnügen gemacht, da sie vollkommen mit meiner Art, die Sachen zu betrachten, übereinstimmen. Ich bedaure, dass sich ein leichter Fehler der Redaction dabei eingeschlichen hat, indem H. Dumas sagt, er habe seit zehn Jahren in dem Sinne dieser Theorie gearbeitet, da alle Personen, welche den Annalen dieser Wissenschaft gefolgt sind, den Scharfsinn bewundern konnten, mit welchem er, gerade während der letzten zehn Jahre, mehrere Hauptpuncte derselben zu bekämpfen suchte. Noch in der Sitzung der Academie vom 3. April des vorigen Jahres suchte er uns es wahrscheinlich zu machen, dass der Campher als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Wasser zu betrachten sei, eben so gut als der Alkohol. Dessenungeachtet weiss ich's ihm von ganzem Herzen Dank, dass er künftighin seine Talente anwenden will, um die theoretischen Ansichten zu enthüllen und aufzuklären, welche ich als die richtigsten betrachte und durch welche die Wissenschaft unendlich gewinnen wird.

deutlich hervor, dass in den meisten organischen Materien, wenn sie dem Einflusse der Lebenskraft entzogen sind und in Auflösung sich befinden, eine der ersten Modificationen, welche sie erleiden, die ist, dass organisirte Kügelchen von neuer Bildung erzeugt werden. Es bleibt noch übrig, zu bestimmen, welche Aehnlichkeit oder Verschiedenheiten diejenigen Kügelchen, welche unter dem Einflusse des Zuckers sich bilden, in Absicht auf die zeigen, welche in der Mitte einer Flüssigkeit entstehen, worin keine Spuren von diesem letzteren Stoffe enthalten sind.

*) S. d. Journal, p. 304 im vorigen Hefte.

**) Dies. Journ., Bd. 14. 298.

Ich bemerke indess nicht ohne Betrübniss, dass die erste gemeinschaftliche Arbeit der ausgezeichneten chemischen Gesellschaft sogleich ein Rückschritt ist und den Grundsätzen, die so gut in dem Programm vom 23. October ausgesprochen sind, zuwider läuft. Ich will von der Erklärung sprechen, die von dem Verluste des Wassers gegeben worden ist, welchen einige Salze mit organischen Säuren bei erhöhter Temperatur erleiden, und das sie wieder aufnehmen können. Es ist diess genau dieselbe Erklärung, welche Sie von dem Wasserverlust in den citronensauren Salzen gegeben haben, indem Sie mir in Ihrem vorletzten Briefe einige Resultate Ihrer Versuche über die Citronensäure mittheilten. Sie werden mir verzeihen, wenn ich Ihnen offen erkläre, dass ich dieselbe nicht annehmen werde. Ich stütze mich dabei auf Folgendes: Wenn wir das Gewicht eines organischen Atoms bestimmen wollen, so suchen wir dasselbe, Atom für Atom, mit einem unorganischen Körper von bekanntem Atomgewicht zu verbinden. Diess ist unser allgemeiner Leitfaden. Wenn das Atom der Citronensäure, nach Ihrer Ansicht, in der That aus C_{12} H_{10} O_{11} bestände, so würde es sich ganz sicherlich mit einem Atom Kali, Natron u. s. w. verbinden. Aber die Erfahrung beweist, dass es nicht weniger als drei Atome zu seiner Sättigung bedarf.

Was beweist diess anders, als dass eine Annahme, welche das Atomgewicht der Citronensäure so schwer darstellt, und welche eine Ausnahme von den allgemeinen Regeln macht, zurückgewiesen werden muss? Wenn wir unsererseits unsern Leitfaden verlassen, sobald wir dort keinen Fortschritt sehen, wohin er uns führt, so werden wir uns bald verirren. Wie wollen Sie, nach der eben angeführten Hypothese, die Zusammensetzung des citronensauren Aethyloxydes (Citronenäthers) erklären? Müsste man nicht drei Atome Aethyloxyd mit einem Atom Wasser annehmen? Sie wissen indessen, dass das Wasser niemals Theil nimmt an neutralen Verbindungen des Aethyloxyds.

Was die Erklärung betrifft, welche H. Dumas und H. Liebig bei einigen andern Salzen, und namentlich bei dem weinsteinsauren Antimonoxyd-Kali geben, so ist sie, meiner Meinung nach, noch weniger zulässig. Die Weinsteinsäure wäre zusammengesetzt aus Wasserstoff und einem zusammengesetzten Salzbilder, welcher, anstatt sich mit zwei Atomen Wasserstoff, dem

chemischen Aequivalent, zu verbinden, nicht weniger als vier Aequivalente verlangt, und welcher, um ein neutrales Salz mit dem Kalium zu bilden, nicht vier Atome dieses Metalls verlangt, sondern zwei Atome Kalium und zwei Aequivalente Wasserstoff. Wo ist die Einfachheit der Ansichten, die Uebereinstimmung mit den Gesetzen, welche bei den unorganischen Verbindungen herrschen und auf welche sich das Programm vom 23. October mit so vielem Rechte stützt? Ich fürchte in Wahrheit, der Verfasser dieser Hypothese hat sich nur zu kürzlich erst den einfachen Ansichten des Programms zugewendet, um gegen einen Rückfall in seine alten Meinungen gesichert zu sein.

Diese Erscheinung gehört zu einer neuen Classe, welche vielleicht längere Zeit studirt werden muss, um davon eine genügende Erklärung zu haben; aber diess wird uns nicht hindern, diejenigen zurückzuweisen, welche schlecht sind. Wenn die wahre erscheint, kennen wir sie alle und streiten darüber nicht mehr. Indem ich vollkommen zugestehe, dass ich diess Phänomen auf keine mich ganz befriedigende Weise erklären kann, fordere ich Sie indessen auf, mit mir einen Ausflug zu machen, um die richtige Erklärung zu suchen, auf die Gefahr hin, dass sie uns entgehe. Zum Ausgangspunct wollen wir die vortreffliche Untersuchung nehmen, welche Sie in Gemeinschaft mit Hrn. J. Gay-Lussac ausgeführt haben, die Zusammensetzung der Milchsäuren.

Sie haben festgesetzt, dass

1) das Hydrat der Milchsäure besteht aus $= C_6\ H_{12}\ O_6$,
2) die in den Salzen enthaltene Säure aus $= C_6\ H_{10}\ O_5$,
3) dass sich das Milchsäure-Hydrat bei der Sublimation in zwei Atome Wasser und einen sublimirten Körper zerlegt $= C_6\ H_8\ O_4$.

Sie haben daraus geschlossen, dass der sublimirte Körper die eigentliche Milchsäure sei und dass die Lactate selbst bei einer Temperatur von $+ 245^0$ C. noch ein Atom Wasser zurückhalten können.

Würden Sie heute denselben Schluss ziehen? Ich glaube nein, da er in Widerspruch mit der gewöhnlichen Verwandtschaftskraft des Wassers stehen würde. Es sind nur die kräftigsten Basen, der Baryt, das Strontian, welche es bei dieser Temperatur zurückhalten, die neutralen Salze lassen es bei ei-

ner um die Hälfte geringeren Temperatur fahren. Die wahre Milchsäure ist daher $C_6 H_{10} O_5$, oder vielmehr $2 C_3 H_5 + 5 O$. Die wasserhaltige Säure enthält dann, wie die wasserhaltigen Säuren im Allgemeinen, ein Atom Wasser, welches gegen ein Atom Basis vertauscht werden kann. Sie werden diese Frage sehr leicht ausser allen Zweifel setzen können durch eine Analyse des Milchäthers oder des milchsauren Methylens.

Aber was ist der sublimirte Körper? Sie selbst haben bewiesen, dass er keine Säure ist, dass er sich nicht in Wasser löst, wenn er nicht vorher eine Veränderung erlitten hat, aber dass er sich in Alkohol löst und durch Krystallisation unverändert wiedererscheint. Es ist also ein indifferentes organisches Oxyd, wie mehrere andere, zusammengesetzt aus $C_3 H_4 + 2 O$. Sie finden dasselbe Radical in der Schleimsäure, und der mit ihr isomerischen Zuckersäure (künstlichen Aepfelsäure, Hydroxalsäure von Guérin). Diese Säuren sind, wie Sie wissen, zusammengesetzt aus $2 C_3 H_4 + 7 O$, ganz wie die Uebermangansäure $2 Mn + 7 O$. Es steht daher zu diesen Säuren in demselben Verhältniss, wie das Mangansuperoxyd zur Uebermangansäure, ganz wie andererseits das Benzoyl zur Benzoësäure :: $\ddot{Mn}$: $\dddot{Mn}$.

Sie haben entdeckt, dass dieses organische Superoxyd die sonderbare Eigenschaft besitzt, sich durch eine lange Behandlung mit Wasser, besonders mit Hülfe der Wärme, in Milchsäurehydrat umzuwandeln, indem es zwei Atome Wasser aufnahm, von denen eins durch eine Basis ausgetrieben werden konnte, während das andere zurückgehalten wurde. Zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff sind also mit ihm nicht als Wasser verbunden, sondern als eine Vermehrung der Elementaratome. Es ist ein anderes Radical und eine kräftige Säure dieses Radicals entstanden. Diess sind die Schlüsse, zu denen Sie selbst gelangt sein würden, wenn Sie nicht die Verwandtschaft des Wassers zu den Neutralsalzen zu hoch angeschlagen hätten. Es ist diess das Beispiel einer Substanz, welche unter dem Einfluss des Wassers, ohne eine Beihülfe einer vermittelnden Kraft, sich in eine andere Substanz umwandelt, indem sie die Elemente des Wassers aufnimmt. Wir besitzen davon, wie Sie wissen, eine grosse Menge ähnlicher Beispiele: die Ammo-

niaksalze z. B., welche sich in Ammoniumsalze (*sels ammoniques*) umändern, das ölbildende Gas mit wasserfreier Schwefelsäure verbunden, welches sich in Aethyloxyd oder einen diesem isomerischen Körper umwandelt; das Aethyloxyd, welches sich in Alkohol umwandelt; die Cyansäure, die sich in Cyanursäure, die Stärke, die sich in Traubenzucker, das Kohlenoxyd (im Chloral), das sich mit dem Wasser des Hydrats einer Basis in Ameisensäure umwandelt, u. s. w. Aber unter diesen Beispielen ist kein Fall, wo eine fremde Einwirkung so ausgeschlossen wäre als in dem ersten.

Wir wissen, dass es sehr viele Substanzen giebt, welche bei einer höheren Temperatur, ohne gänzlich zerstört zu werden, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse entweichen lassen, welches geeignet ist, Wasser zu bilden; wir haben so eben gesehen, dass es eine nicht geringere Anzahl anderer Körper giebt, welche die Eigenschaft haben, sich mit dem verlornen Wasserstoff und Sauerstoff wieder zu verbinden, wenn sie mit dem Wasser in Berührung kommen. Weshalb also eine Erklärung dieser Erscheinungen in fremden Hypothesen suchen, welche schlecht mit den Gesetzen übereinstimmen, welche die chemischen Verbindungen beherrschen? Ein neutrales und wasserfreies weinsteinsaures Salz verliert bei + 190° ein Atom Wasser; es hat aufgehört ein weinsteinsaures Salz zu sein, es ist ein andres Salz geworden (R = Radical) = $\dot{R} + C_4 H_2 O_4$, welches sich vielleicht unverändert in einem wasserfreien Lösungsmittel auflöst, welches aber, indem man Wasser hinzufügt, wieder ein weinsteinsaures Salz hervorbringt, indem es sich der Elemente des Wassers bemächtigt. Wird ein citronensaures Salz bis 190° erhitzt, so verliert es Wasser und ändert sich in ein Doppelsalz um von $2 \dot{R} C_4 H_4 O_4 + \dot{R} C_4 H_2 O_3$ *), das Wasser verwandelt den letzten Ausdruck in Citronensäure, und das Ganze wird wieder ein citronensaures Salz. Wird die Citronensäure einer mässigen Wärme ausgesetzt, so wird sie braun, extractartig, nimmt einen bittern Ge-

*) Doppelsalze der Art, wo auf der einen Seite 2 Atome $\dot{R}$ sich befinden, auf der andern Seite 1 Atom, sind nicht sehr häufig; doch erinnre ich an das ätherschwefelsaure Kali-Ammoniak, welches besteht aus: $\text{N}\dot{H}_4\, 2 \dddot{S}\, \dot{A}e + 2\,(2 \dddot{S}\, \dot{A}e\, \dot{K})$. Pogg. Ann. XXXXI. 613. R. F. Md.

chmack an und setzt beim Erkalten krystallinische Körner iner Säure ab, welche H. Dahlström analysirt hat und velche in der That C_4 H_2 O_3 ist; isomer Ihren Brenzäpfelsäuren. Diese Säure ist noch nicht hinreichend studirt, dass ch sagen könnte, ob es Umstände gebe, unter denen sie sich Citronensäure umwandelt, indess ist die Sache sehr wahrscheinlich. Es ist klar, dass ein eigenes Studium derselben die ben gegebene Erklärungsart ausser allen Zweifel setzen könnte.

Wenn Sie diese Ansichten nicht billigen, so werden Sie ir wenigstens zugestehen, dass sie die Grenzen einer grossen Vahrscheinlichkeit nicht überschreiten.

Da wir einmal auf das Feld der Theorien gerathen sind, o werden Sie mir erlauben, Sie von einigen andern Puncten er Theorie von der organischen Zusammensetzung zu unerhalten.

Die Substitutionstheorie des Herrn Dumas, nach welcher . B. das Chlor den Wasserstoff austreiben kann, indem es sich gleicher Atomenzahl an seine Stelle setzen kann, schien mir on einem schädlichen Einfluss auf die Fortschritte der Wisenschaft; sie wirft ein falsches Licht auf die Gegenstände ind hindert, die wirklichen Formen zu unterscheiden. Ich beaure, dass unser gemeinschaftlicher Freund, Herr Malaguti, ich so lange davon hat einnehmen lassen, bei seinen schönen Intersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf die verchiedenen Aetherarten, worüber Sie mir in einem Ihrer Briefe eschrieben haben. Ich hatte darauf Gelegenheit, einen Auszug einer Abhandlungen in dem *Institut* zu lesen. Er hat durch ie Einwirkung des Chlors auf den gewöhnlichen Aether eine ehr interessante Verbindung hervorgebracht, aus welcher er, bereinstimmend mit der Substitutionstheorie, einen Aether bildet, welchem 4 Atome Chlor 4 Atome Wasserstoff vertreten. in so ungemein elektro-negatives Element wie das Chlor vürde niemals in ein organisches Radical mit eingehen. Diese dee ist den ersten Grundsätzen der Chemie entgegen; seine lektro-negative Natur und seine mächtigen Verwandschaften ewirken, dass es nur als Element einer ihm eigenthümlichen Verbindung sich finden kann. In dem Chloroxalsäureäther *Éther chloroxicarbonique*) von Dumas ist es unter der Form ines Kohlenstoff-Oxichlorürs enthalten, und dieser Aether ist

zusammengesetzt aus einem Atom Kohlensäureäther und zwei Atomen Kohlenstoff-Oxichlorür. Aber diess ist nicht die einzige Form, unter der es sich in den ätherischen Verbindungen findet. Wir kennen noch andere, z. B. das Formohyperchlorid (*hyperchloride formique*) oder das Chloroform des Herrn Dumas. Ich will Ihnen wahrscheinlich machen, dass es noch als Kohlenchlorid C Cl_2 darin enthalten sein kann. Sie erinnern sich, dass diess Chlorid den Aetherarten so verwandt ist, dass es unmöglich sein würde, es von denselben anders als durch die Analyse zu unterscheiden, wenn man ihm begegnet, ohne zu wissen, was es ist. Wenn dieser ätherische Körper sich mit den Aetherarten verbindet, wie das Kohlenoxychlorür es thut, was sehr wahrscheinlich ist, so erhält die Erklärung der von Herrn Malaguti entdeckten Verbindungen eine erstaunliche Einfachheit. Der durch C_4 H_6 Cl_4 O bezeichnete Aether verwandelt sich in:

1 Atom Methylenoxyd	= 2 C + 6 H + O
2 Atom Kohlenchlorid	= 2 C + 4 Cl.
1 At. des ätherischen Körpers	= 4 C + 6 H + O + 4 Cl.

Indem er den Benzoëäther, Campheräther, Oenanthäther mit Chlor behandelte, erzeugte er benzoësaures, camphersaures, önanthsaures Methylenoxyd, jedes verbunden mit 2 Atomen Kohlenchlorid. — Indem er den Brenzschleimäther mit Chlor behandelte, reichte die Substitutionstheorie nicht aus, indem es in die Verbindung einging, ohne etwas zu substituiren. Die interessante Verbindung, welche daraus hervorging, hätte ein wenig näher untersucht werden sollen; namentlich was die Natur des käsigen Niederschlags betrifft, den die Alkalien darin hervorbringen. Indess stimmt das Resultat der Analyse vollkommen mit folgender Zusammensetzung:

1 Atom Brenztraubensäure	= 6 C + 6 H + 5 O
1 Atom Aethyloxyd	= 4 C + 10 H + O
4 Atom Kohlenchlorid	= 4 C + 8 Cl.
1 Atom des zusammengesetzten Aethers	= 14 C + 16 H + 6 O + 8 Cl.

Diess ist die Atomenzahl, welche H. Malaguti selbst nach seinen Analysen berechnet hat. Hier enthält, wie in dem vorhergehenden, das organische Oxyd und das Kohlenchlorid gleich viel Atome Kohlenstoff.

Das Ammoniak zersetzt diesen Aether unter Gasentwickung (Stickstoff), indem Salmiak entsteht und Kohle sich abetzt. Diess muss geschehen, wenn das Ammoniak sich des hlors aus dem Kohlenchlorid bemächtigt (das Oxychlorür des ohlenstoffs würde kohlensaures Ammoniak erzeugt haben). Venn man ihn mit Kalihydrat behandelt, so erzeugt das Aeyloxyd wieder Alkohol, das Kali verbindet sich mit einer Säure, ie nicht mehr Brenzschleimsäure ist und deren Kalisalz, mit inem Ueberschuss des Hydrats gekocht, sich zersetzt und bräunt. iess sind die deutlichen Charaktere des brenztraubensauren ali's. Die Erzeugung dieses zusammengesetzten Aethers erlärt sich auf eine sehr einfache Weise. Die Brenzschleimiure, auf welche ich noch einmal zurückkommen werde, ist 0 C + 6 H + O. Das Chlor verbindet sich mit 4 Atoen Kohlenstoff und verwandelt sie in Brenztraubensäure, es ntsteht daraus der Brenzschleimäther, welcher mit dem gebileten Kohlenchlorid verbunden bleibt. Diese so einfachen und ahrscheinlich gegründeten Ansichten würden sich ohne Zweil Herrn Malaguti dargeboten haben, wenn er nicht durch e unglückliche Substitutionstheorie befangen gewesen wäre. h ersuche Sie, diese Ideen dem Urtheile des H. Malaguti orzulegen.

Aber sehen Sie noch andere Beispiele des Einflusses der ubstitutionstheorie: H. Laurent, dessen seltenes Talent für e Untersuchungen ich verehre, welcher aber durch seine verickelte und bizarre Manier, sie zu beurtheilen, den Werth desseln sehr vermindert, wird uns eins der schlagendsten Beispiele fern. H. Laurent liess Chlor durch essigsaures Methylenyd streichen und erhielt daraus eine ätherische Flüssigkeit, ren Zusammensetzung C_6 H_6 O_4 Cl_6 war; Sie erkennen darsogleich das Radical der Ameisensäure, getheilt zwischen lor und Sauerstoff, ein *Oxychloretum formylicum* (*oxichlore de formyle*). H. Laurent nennt es Chloryl und betrachtes als C_4 H_2 Cl_4 O_3 + C_2 H_2 Cl_2 + H_2 O. Wir werden rauf zurückkommen. Wird das Chloryl mit Kalihydrat behanlt, so entsteht eine andere Verbindung, welche H. Laurent H_2 Cl_2 zusammengesetzt fand. Wer sieht nicht sogleich *Chloretum formicum* (*Chlorure formique*), zusammengezt aus 1 Atom Formyl und 2 Atomen oder einem Aequiva-

lent Chlor? H. Laurent macht ein organisches Radical daraus und nennt es Chloromethylase.

Die Existenz dieses Chlorürs giebt sogleich den Schlüssel für die Zusammensetzung des Chlorals, welches enthält:

1 Atom *Chloretum formicum*	$= 2C + 2H + 2Cl$
2 Atome *Oxichloretum carbonicum*	$= 2C \quad + 4Cl + 2O$
1 Atom Chloral	$= 4C + 2H + 6Cl + 2O.$

Indem sich das Kalihydrat mit dem Kohlenoxyd verbindet, liefert es ameisensaures Kali und *Formyl*, verbunden mit 6 Atom Chlor als *Hyperchloretum formicum* oder Chloroform.

Das Chloryl des H. Laurent scheint zusammengesetzt aus:

1 At. *Hyperchloretum formicum*	$= 2C + 2H + 6Cl$
2 At. wasserfreier ameisiger Säure	$= 4C + 4H \quad + 4O$
	$= 6C + 6H + 6Cl + 4O.$

Kalihydrat zerlegt es in 2 At. Chlorkalium, 2 At. ameisensaures Kali und 1 At. *Chloretum formicum*.

Indem H. Laurent die Holländische Flüssigkeit mit Chlor behandelte, erhielt er daraus eine Flüssigkeit, welche aus $C_4 H_4 Cl_8$ bestand, die er als $C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$ betrachtete und chlorwasserstoffsaures Chloräthéryl nannte. Schreiben Sie $C_2 H_2 + 4Cl$ und Sie werden ein Formylchlorür haben, entsprechend der ameisigen Säure (*A. formicux*) oder dem *Hyperchloretum formicum*. H. Laurent hat uns also mit zwei neuen Formylchlorüren bereichert, ohne es wahrzunehmen. H. Laurent bemerkte, dass, wenn er das Hyperchlorür mit trockenem Kalihydrat behandelte, sich eine flüchtige Substanz entwickelte, von einem so penetranten Geruch wie die des Ammoniaks. Wenn man zwei Atome des *Hyperchloretum formicum* mit Kalihydrat zersetzt, so entstehen 4 Atome Chlorkalium, 1 Atom ameisensaures Kali und 1 Atom $C_2 H_2 + O$ oder Ameisenoxyd. Wenn, wie es sehr wahrscheinlich ist, sich dieses Oxyd, wie das Essigoxyd (*oxide acétique*) mit den Elementen eines Atomes Wasser verbinden kann, um ein Ameisenaldehyd zu bilden, $C_2 H_4 O_2$, analog dem Essigaldehyd, so ist es H. Laurent, der es zuerst hervorgebracht hat. Er hat gesagt, wie er durch den reizenden Geruch dieser Substanz überrascht worden ist. Glauben Sie, dass diese Verhältnisse dem Scharfsinne des H. Laurent entgangen sein würden, wenn die unglückliche Substitu-

tionstheorie sie nicht seinen Blicken entzogen hätte? Ich bin überzeugt, nein! — In meinem Jahresberichte an die Academie der Wissenschaften zu Stockholm habe ich eine grosse Menge ähnlicher Beispiele angeführt.

Ich ersuche Sie, dem Urtheile Ihres Freundes, des H. Fremy, die folgenden Betrachtungen zu unterwerfen, die sich auf seine schönen Untersuchungen über die fetten Säuren beziehen, welche die Schwefelsäure von dem Glycerin in dem Olivenöl trennt. Sie wissen, dass er nicht weniger als fünf neue fette Säuren entdeckt hat, von denen zwei flüssig und drei krystallisirt sind. Seine Hypothese, dass diese drei letzten Säuren aus der Margarinsäure entstehen, indem die eine derselben mit dieser isomerisch ist, die beiden andern sich durch Aufnahme der Elemente von einem und zwei Atomen Wasser bilden, ist sehr geistreich; aber sie stimmt nicht so sehr mit den Resultaten der Analyse, als man es hätte wünschen können. Ausserdem tragen solche Formeln, wie C_{35} H_{64}, C_{35} H_{69}, C_{35} H_{71} schon in der unpaarigen Anzahl der Wasserstoffatome einen Grund an sich, an ihrer vollkommenen Genauigkeit zu zweifeln. Die unpaarigen Zahlen, obgleich sie existiren, wenn die Anzahl der Elementar-Atome sehr beschränkt ist, und das Aequivalent des daraus hervorgehenden Radicals aus zwei Atomen zusammengesetzt wird, wie z. B. in der Milchsäure und Schleimsäure, diese unpaarigen Zahlen, sage ich, dürfen niemals zugelassen werden, wenn die Anzahl der Elementaratome gross ist, da, wie Sie wissen, das chemische Aequivalent des Wasserstoffes aus zwei Atomen besteht. Man scheint eine Vermuthung von mir angenommen zu haben, dass die Margarinsäure und Stearinsäure verschiedene Grade der Oxydation ein und desselben Radicals wären. Diese Conjectur kann wahr sein, ohne indess eine ganz genaue Kenntniss von der Anzahl der Wasserstoffatome in diesem Radicale zu haben. Die Analyse der Margarinsäure des H. Chevreul, die einzige, welche ich von dieser Säure kenne, würde für die Zusammensetzung des Radicals höchstens O_{35} H_{64} geben. Sie werden mir vielleicht entgegnen, dass die zahlreichen Analysen, welche Sie mit H. Liebig über das zweifach stearinsaure Glycerin angestellt haben, beweisen, dass die Stearinsäure ist $= 2 C_{35}$ $H_{68} + 5 O$. Aber nein, diese Analysen beweisen, wenn Sie wollen, dass das Stearinsäureradical C_{35} H_{68} oder

selbst C_{35} H_{70} ist; denn die Rechnung nach C_{35} H_{67} giebt 12,18% Wasserstoff, und die Analysen schwanken zwischen 12,25 und 12,37. Es ist also einleuchtend, dass wir noch nicht zu einem klaren Resultate gelangt sind. Die Analysen des Margarin- und Stearinäthers oder des margarinsauren und stearinsauren Methylenoxydes würden uns ausser alle Ungewissheit setzen. —

Wenn nun die Margarinsäure nicht die Zusammensetzung besitzt, welche wir ihr zuschreiben, so erklärt die geistreiche Hypothese des H. Fremy nichts. Noch ist folgende Frage zu lösen. Welches ist die ursprüngliche Säure des Oels? Ist es die, welche die Schwefelsäure entbindet, indem sie sich des Glycerins bemächtigt, oder die, mit welcher sich das Alkali vereinigt, indem sie das Glycerin frei macht?

Die analytischen Resultate des H. Fremy über seine drei krystallisirten Säuren stimmen wunderbar mit der Idee überein, dass diese drei Säuren successive Oxydationsstufen desselben Radicals C_{35} H_{70} sind. Hier folgt die Auseinandersetzung davon:

	Metamargarinsäure.			Wasserhaltige Hydromargarinsäure.			Hydromargaritinsäure.		
	Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.
Kohlstff.	78,6	35	78,407	73,82	35	73,808	73,701	35	74,065
Wasserst.	12,9	70	12,801	12,46	72	12,395	12,20	70	12,092
Sauerst.	8,5	3	8,792	13,72	5	13,797	14,07	5	13,843.

Wenn Sie einen Blick auf die nach der Hypothese des H. Fremy berechneten Zahlen werfen (*Ann. de Ch. et de Phys. LXV. 113*) *), so werden Sie finden, dass Sie sich weit von den gefundenen Resultaten entfernen. Diese Säuren können also in der That zusammengesetzt sein aus C_{35} H_{70} mit 3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff. Die beiden Säuren, die Metaoleïn- und Hydroleïnsäure, sind isomerisch, wie das gleiche Resultat ihrer Destillation bewies. In der Analyse der Metaoleïnsäure befindet sich ein Ueberschuss von 0,9% Wasserstoff, wahrscheinlich nur ein Fehler in der Redaction, denn als Beobachtungsfehler wäre er ausnehmend gross.

Die constante Zahl C_{35} in den Radicalen der fetten Säuren verdient sehr unsere Aufmerksamkeit. Ich glaube, es würde der Wissenschaft sehr nützlich sein, die Radicale der organischen

*) Dies. Journ. Bd. XII. p. 385.

Oxyde unter einander zu vergleichen, um Reihen zu haben, wo die Zahl des Kohlenstoffes constant ist. Wir verdanken in Wahrheit dem Hrn. Laurent einen solchen Versuch, und obgleich er sie in verwickelte und bizarre Substitution eingehüllt hat, so ist die gute Idee doch immer da. Für die fetten Säuren haben wir folgende Reihe:

Radical der Metaoleïn- und Hydroleïnsäure	$= 35C\ 64H$
„ der Elaïdin- und Oleïnsäure (Laurent)	$= 35C\ 66H$
„ der Margarin- und Stearinsäure	$= 35C \times H$
„ der Hydromargaritinsäure etc.	$= 35C\ 70H$.

Sie sehen, von welchem Interesse eine solche Zusammensetzung werden kann, aber auch wie nothwendig es ist, vorher den Wasserstoff in den Analysen genau zu bestimmen.

Es folgt hier eine andere Reihe von Radicalen; aber um sie zu beginnen, muss ich einige Worte über den Brenzschleimäther, der durch H. Malguti analysirt ist, sagen. Er hat das spec. Gewicht seines Gases 4,859 gefunden. Diess giebt uns ein Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Säure zu berechnen, nach den Atomenzahlen des Radicals, welches sie enthält. Die Säure muss enthalten:

10 Volumina Kohlendampf	= 8,4280
6 Volumina Wasserstoff	= 0,4124
5 Volumina Sauerstoff	= 5,5112.

Auf zwei Atome Brenzschleimsäure condensirt, = 14,3516, wird das spec. Gewicht ihres Gases = 7,1758 sein.

1 Volumen Brenzschleimsäure	= 7,1758
1 Volumen Aethylgas	= 2,5809
gab ohne Condensation 2 At. Aether	= 9,7567.

Die Hälfte davon = 4,87835 ist das spec. Gewicht des Brenzschleimäthers, dieses Resultat nähert sich dem des Versuchs viel mehr, als gewöhnlich bei Gaswägungen statt findet, und es berechtigt uns, das spec. Gewicht des Brenzschleimgases als sicher gegründet anzunehmen. Es folgt nun daraus, dass das Gas zusammengesetzt ist aus 1 Volumen Radical und 2½ Vol. Sauerstoff, zu einem einzigen Volumen condensirt, woraus wir nach dem Beispiel der Salpetersäure schliessen können, dass diese Säure aus 2 Atomen Radical und 5 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist.

In den Annalen von Poggendorff 1837 B. 3. p. 434. finden Sie eine Reihe von Rechnungen dieser Art, aus meinem

Jahresbericht an die Stockholmer Academie vom 31. März 1837 entnommen. Es wird mir sehr erwünscht sein, wenn diese Note in Frankreich bekannt würde, da die Resultate, welche daraus hervorgehen, von grossem Interesse sind.

Die Brenzschleimsäure ist $2 C_5 H_3 + 5 O$; wir können folgende Reihe von Radicalen, die C_5 enthalten, aufstellen, nämlich:

Die Radicale der Brenzschleim- und Brenzmekonsäure	$= 5C + 3H$
Das Radical der Brenzcitronensäure	$= 5C + 4H$
„ „ „ Brenzweinsäure	$= 5C + 6H$
„ „ „ Phocensäure	$= 5C + 7H$
„ „ „ Camphersäure	$= 5C + 8H$
„ „ „ Valeriansäure	$= 5C + 9H.$

Wenn ich Ihre Geduld nicht missbrauche, kann ich meinen Brief noch nicht schliessen, obwohl er schon lang genug ist. Ich möchte Ihre Aufmerksamkeit auf eine Form von organischen Verbindungen richten, in deren Vervielfachung durch isomerische Körper die Natur sich zu gefallen scheint; es ist diess der Rohrzucker.

Wir betrachten denselben allgemein als zusammengesetzt aus $C_{12} H_{20} O_{10}$. Diese Zahlen sind zu hoch, um ein einziges Oxyd einer organischen Basis darzustellen, was mehrere Chemiker dazu geleitet hat, ihn zu betrachten als zusammengesetzt aus mehreren verbundenen Oxyden, z. B. als zweifach kohlensaures Aethyloxyd. Diese Hypothese würde richtig sein, wenn Kalihydrat ihn in Alkohol und Kohlensäure verwandelte. Der Zucker verbindet sich, wie Sie wissen, mit Basen, z. B. mit Alkalien, alkalischen Erden, dem Bleioxyd, und diese Verbindungen bestehen aus einem Atom der Basis mit $C_4 H_{10} O_5$. Die wahre Zusammensetzung des Zuckers scheint also $2 C_3 H_5 + 5 O$ zu sein; es ist also ein organisches Oxyd und sein Atom hat nur die Hälfte des Gewichts, welches wir ihm bisher zugeschrieben haben. Es ist ihm nun nicht allein die Milchsäure isomerisch, sondern, wie die schönen Versuche des H. Payen über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität des Amidons und der Dextrine beweisen, sind ihm auch diese beiden Substanzen isomerisch. Als Parenthese will ich hinzufügen, dass ein sehr geschickter Chemiker die Versuche des H. Payen wiederholt und sie richtig befunden hat, ausgenommen was den Wasserverlust betrifft, den das Bleiamylat bei $+190^{\circ}$ erleiden soll,

und dass es das Vermögen besitze, dasselbe wieder aufzunehmen; er hat ihm niemals eine Spur Wasser entziehen können, anders als bei der Temperatur, wo die trockene Destillation beginnt und wo andere Producte das Wasser begleiteten. Ich nenne ihn nicht, weil ich nicht weiss, ob er es gestatten würde; er wird wahrscheinlich seine Versuche selbst veröffentlichen *).

H. Mulder zu Rotterdam hat so eben gefunden, dass das arabische Gummi, das Tragantbgummi, das Inulin, das Amidon des isländischen Mooses, der Salep, der Eibischschleim, der Quittenschleim, das Pektin, die pektische Säure, alle nach derselben Art zusammengesetzt und mit dem Rohrzucker isomerisch sind. Wir werden noch mehr in die Geheimnisse der organischen Zusammensetzung eindringen und noch mehr eine erstaunliche Einfachheit finden.

In meinem letzten Schreiben habe ich Ihnen Nachricht gegeben von einigen Versuchen über die Naphthalinschwefelsäuren, welche damals noch nicht beendet waren. Ich habe mit vielem Vergnügen gesehen, dass H. Regnault auf dieselbe Idee gekommen ist, wie ich, in Ansehung des Zustandes der Schwefelsäure in diesen Verbindungen. Dieser Chemiker glänzt eben so sehr durch seine Untersuchungen als durch die Klarheit seiner Ansichten, mit welchen er seine Resultate beurtheilt. Die Erklärung, welche er von der Unterschwefelsäure gegeben hat, ist geistreich, sie nahm mich anfangs für sich ein. Die übereinstimmenden Analysen des H. Faraday, Liebig und Wöhler schienen mir eine Analyse des verbrennlichen Theils in dem Barytsalze überflüssig zu machen. Die von H. Regnault ausgesprochenen Ideen veranlassten mich, sie zu unternehmen. Indem ich ungefähr ein Gramm des Barytsalzes zur Verbrennung anwandte, war es leicht, den Wasserstoffgehalt mit erforderlicher Genauigkeit zu erhalten, denn das nach C_{10} H_{14} berechnete Resultat, durch H. Regnault vorausgesetzt, und das nach C_{20} H_{16} erhaltene, welches das der HH. Faraday, Liebig und Wöhler ist, würden fast drei Centigrammen Unterschied in gebildetem Wasser geben. Ein solcher Verlust oder

*) H. Payen hat die Analysen des Bleiamylates, durch diese Bemerkung des H. Berzelius veranlasst, wiederholt und seine frühern Resultate bestätigt gefunden. Siehe dies. Journ. Bd. 14. p. 254.

Ueberschuss übersteigt nun alle Möglichkeit, wenn man die zu verbrennende Masse abwechselnd in trockner Luft und im leeren Raume trocknet. Ich habe stets das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff wie 20 C : 16 H erhalten. Wenn man die Resultate des H. Regnault berechnet, so findet man das Verhältniss wie 20 C : 15 H. Dieser Verlust ist leicht erklärlich, wenn H. Regnault einen sehr stark ausgetrockneten Kork angewandt hat, um die Verbrennungsröhre mit den Wasserrecipienten zu verbinden, denn die Oberfläche des Korks innerhalb der Verbrennungsröhre ist fortwährend mit einer von Feuchtigkeit überladenen Luft in Berührung, nimmt daraus von Neuem auf und hält sie zurück. Diese Methode muss vermieden werden, wenn die Atomenzahl des Wasserstoffes hoch ist, denn der Beobachtungsfehler kann das Gewicht eines oder selbst mehrerer Atome Wasser übersteigen. Ich habe darauf eine Substanz entdeckt, deren Zusammensetzung die Lösung der Hauptfrage dieser Untersuchung, nämlich den Zustand der Schwefelsäure, erschwert.

Diese Substanz bildet sich gleichzeitig mit den Naphthalinschwefelsäuren, sowohl wenn man Naphthalin mit wasserhaltiger Schwefelsäure als auch mit wasserfreier behandelt. Sie verbindet sich dann mit dem Ueberschusse des Naphthalins, von dem man es durch Destillation mit Wasser trennt; sie ist fest, krystallisirbar, schmelzbar unter 100°, ohne Zersetzung nicht flüchtig, löslich in Alkohol und Aether. Sie besteht aus $C_{20} H_{16} + SO_2$. Die Naphthalinschwefelsäure kann eine Verbindung eines Atomes dieser Substanz mit einem Atom Schwefelsäure sein, eben so gut als $C_{20} H_{16} \dddot{S}$. Es ist unmöglich, diese Frage zu entscheiden.

Wenn man Naphthalin mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt, erzeugt sich noch eine andere analoge Substanz, die wenig in Alkohol und Aether löslich ist und bei 100° nicht schmilzt. Diese beiden Substanzen haben eine Eigenschaft, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient, nämlich dass die Salpetersalzsäure, welche sie nur sehr schwer zersetzt, nur langsam die organische Substanz verändert, ohne den Schwefel zu oxydiren.

Nach drei Tagen der kochenden Digestion ist alles aufgelöst; Wasser bringt einen Niederschlag darin hervor, aber in

gen, smaragdgrünen Flocken, welche sich mit einer schönen grünen Farbe in Alkohol und Aether lösen. Wenn man es trocknet, so wird es fast blauschwarz und seine Lösung ist alsdann blaugrün. Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird durch Wasser gefällt.

2) Das Chlorophyll der trockenen Blätter. Es löst sich durch die Alkalien mit einer schmuzig-grünen Farbe aus den lange getrockneten Blättern. Die Lösungen in Alkohol und Aether sind mehr blau, sich in's Purpurne ziehend, als grün. Sehr gesättigt, erscheinen sie fast blau; verdünnt man sie, dass die Farbe fast verschwindet, so kehrt das schmuzige Grün zurück. Die Chlorwasserstoffsäure löst es mit prächtig smaragdgrüner Farbe auf; Wasser fällt es nicht daraus. Um es davon zu trennen, bediene ich mich des Marmors, welcher, im Maasse dass sich die Säure sättigt, das Chlorophyll von derselben scheidet. Wenn man die trockenen Blätter mit Chlorwasserstoffsäure von 1,14 behandelt, so geben sie eine schöne grüne Solution, aus der Wasser das Chlorophyll fällt; aber wenn das saure Wasser durchgelaufen ist, so löst sich der Niederschlag in dem Wasser, mit dem man ihn mischt, auf; die Lösung enthält dann dieselbe Modification des Chlorophylls.

3) Eine eigenthümliche Modification, welche sich in den Blättern zeigt, deren Farbe tiefer ist, wie in denen von *Pyrus aria*, deren ich mich für diese Versuche bediene. Es ist mit dem vorigen in Chlorwasserstoffsäure von 1,19 auflöslich; Wasser fällt sie beide zusammen; Chlorwasserstoffsäure von 1,14 löst das vorige und lässt dieses als schwarze, schmierige Masse zurück.

Getrocknet ist es schwarz und spröde; es wird durch die Feuchtigkeit der Luft wieder schmierig. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, mit einer tief grünen Farbe. Schwefelsäure löst es mit braungrüner Farbe; Wasser schlägt es unverändert daraus nieder. Die Alkalien lösen es mit derselben Farbe. Um Ihnen eine Idee von dem Unterschiede dieser drei Modificationen zu geben, will ich hinzufügen, dass die erste sich in kochender Essigsäure mit apfelgrüner Farbe löst und sich beim Erkalten mit derselben Farbe ausscheidet; die zweite löst sich darin mit indigblauer Farbe und schlägt sich mit tief grüner, fast schwarzer Farbe nieder; die dritte endlich löst sich mit braungrüner Farbe und fällt eben so nieder. Uebri-

gens ahmen sie in ihrem Verhalten zu den chemischen Reagentien die eine die andere nach, wie es z. B. die Gerbsäuren aus den verschiedenen Pflanzen thun.

Ich bedaure sehr, dass in der grossen Menge ätherischer Lösung, welche ich vorigen Sommer bereitet und diesen Winter analysirt habe, die Menge des Chlorophylls einer jeden dieser Modificationen so gering war, dass sie nicht zu einer Verbrennungsanalyse hinreichte. Ich bin überzeugt, dass alle Blätter eines grossen Baumes nicht 10 Grammen Chlorophyll enthalten, so ökonomisch ist die Natur mit dieser färbenden Substanz umgegangen.

Die verschiedenen Nüancen des Grüns bei den Blättern von verschiedenen Arten werden nicht allein durch die verschiedenen Zustände des Chlorophylls hervorgebracht, sondern auch durch das Xanthophyll, von dem sie eine beträchtliche Quantität enthalten. Ich glaubte, dass sich dieses durch den Einfluss des Lichts auf das Chlorophyll erzeugte und dass die Blätter gelb würden, wenn die Absonderung des Chlorophylls aufhörte; aber das isolirte Chlorophyll, in Alkohol gelöst uud den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis es gelb geworden war, hat mir kein Xanthophyll geliefert; ich habe nur daraus eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz gezogen, und noch unverändertes Chlorophyll.

Wenn Sie glauben, dass die Mittheilungen, welche ich Ihnen so eben gemacht habe, von einigem Interesse für unsere Collegen in der Academie der Wissenschaften sein könnten, so würden Sie mich sehr verbinden, wenn Sie dieselben der Academie, deren Mitglied zu sein ich stolz bin, vorlegen wollten.

III. *Note des Herrn Pelouze.*

(ibid. p. 644.)

In dem ersten Theile des Briefs, den ich so eben die Ehre hatte, der Academie vorzulesen, erwähnt H. Berzelius, indem er sie angreift, eine Meinung über die Constitution der Citronensäure, welche ich seit langer Zeit seinem Urtheile unterworfen habe.

Ich bitte um Erlaubniss, in dieser Hinsicht in einige Details einzugehen.

Wenn man die neutralen citronensauren Salze des Natrons

und des Baryts einer Temperatur von 180—200° unterwirft, so verlieren sie ein Drittel Atom Wasser, welches nothwendig für die Chemiker, die für die wasserfreie Citronensäure die Formel $C_4\ H_4\ O_4$ annehmen, zur Zusammensetzung derselben gehört.

Dieses durch H. Berzelius angekündigte Factum erregte die allgemeine Aufmerksamkeit; ein jeder suchte eine Erklärung, aber Niemand beschäftigte sich damit, sie auf dem Wege des Versuchs zu finden, und lange Zeit kannte man kein anderes Beispiel der Entwässerung, als welches ich eben angeführt habe.

Die Thatsachen ermangelten also der Allgemeinheit, ihr Einzelnstehen verlieh ihnen, ohne ihre Wichtigkeit zu beschränken, den Charakter der Unregelmässigkeit.

Diese Unregelmässigkeit verschwindet durch die Beobachtung, welche ich gemacht habe, dass die citronensauren Salze des Kalks, Strontians, Kali's, Mangans etc., sich eben so verhalten wie die des Natrons und des Baryts.

Ich glaubte von nun an, die Entwässerung müsste als eine den citronensauren Salzen allgemein zukommende Erscheinung betrachtet werden, und dass, wenn einige von ihnen, wie die des Kupfers, Bleies und Silbers, eine Ausnahme zu machen schienen, diess davon abhinge, dass sie durch ihre eigene Basis früher verbrannten als die Temperatur erreicht worden war, welche den Wasserverlust herbeiführen konnte. Ich betrachtete das ausgeschiedene Wasser als Krystallisationswasser.

Dieses ist die Meinung, welche ich dem H. Berzelius vorgelegt habe; nur in der Absicht, um einen Bruch in den Atomen verschwinden zu lassen, habe ich die Formel für die wasserfreie Citronensäure durch $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} = 3.\ C_4\ H_4\ O_4 - \frac{1}{3}\ H_2\ O$ ausgedrückt.

Ich theilte gleichfalls dem H. Dumas selbst die Thatsache von dem Wasserverluste einer grossen Menge von citronensauren Salzen mit, und die Meinung, dass das verlorene Wasser nichts anderes als Krystallwasser sei, durch welches die Zusammensetzung der Citronensäure nicht verändert werde.

Diese Thatsachen und der Schluss, den ich daraus gezogen habe, finden sich, ohne dass mein Name angeführt wäre, in einer Note, welche H. Dumas in der Academie der Wissenschaften einige Monate nach der Unterhaltung, von der ich rede, gelesen hat.

Die letzte Aeusserung des H. Pelouze hat zu einigen Debatten zwischen den HH. Dumas und Pelouze Veranlassung gegeben, die wir, als nicht wesentlich, hier übergehen, um in den nächsten Heften zuvörderst die Antwort von Dumas auf den Brief von Berzelius und dann einige andere wichtige Actenstücke aus den Verhandlungen über die Constitution der organischen Säuren u. s. w. folgen zu lassen. E.

LXV.

Ueber arsenikhaltige Lichtkerzen.

Aus einem im Namen einer Commission abgestatteten Berichte.

Von

D. Granville.

(*Biblioth. univers.* April 1838. S. 346.)

Chevreul entdeckte bekanntlich in dem gewöhnlichen Talge zwei verschiedene fette Stoffe, einen, das Stearin, der selbst bei einer ziemlich hohen Temperatur fest bleibt, während der andere, das Oleïn, bei der gewöhnlichen Wärme der Luft flüssig wie Oel ist. Alle beide finden sich in den meisten Oelen und Fetten, sowohl vegetabilischen als animalischen, die ihren Grad von Consistenz oder Flüssigkeit dem Vorherrschen des einen oder des andern dieser beiden Stoffe verdanken.

Wird das Stearin durch die Wirkung eines Alkali's, wie Kali und Natron, oder einer andern kräftigen Base verseift, so verwandelt es sich, wie Chevreul gezeigt hat, in eine kleine Menge löslicher Substanz von zuckerartigem Geschmack (ungefähr fünf p.C.) und einen modificirten fetten Stoff, der sich leicht von der Base durch eine Säure abscheiden lässt. Dieses modificirte Fett besteht aus einem Gemenge von zwei Säuren, der Margarin- und der Stearinsäure. Beide sind einander so ähnlich, dass man dieselben in technischer Beziehung als gleichartig betrachten kann. Die so erhaltene Substanz ist perlmutterartig, krystallisirt in langen glänzenden und seidenartigen Nadeln, die sich in der erstarrten Masse durchkreuzen. Ihr ganz unbedeutender Geruch ist dem des geschmolzenen Wachses ähnlich. Sie schmilzt höchstens bei 45° R. und giebt, wenn sie ver-

ttelst eines Dochtes entzündet wird, ein schönes und lebhaf-
s weisses Licht, das keinen Geruch verbreitet.

Der grosse Vorzug, den diese beiden neuen Körper für die Be-
uchtung gegen das gewöhnliche Talg, sowohl wegen der Schön-
it des Aussehens als auch wegen ihrer geringern Neigung zu
ufen, so wie auch, und zwar vornehmlich, wegen Abwesenheit
es so unangenehmen Geruches der gewöhnlichen Lichter gewäh-
en, musste nothwendig bald die Aufmerksamkeit der Fabrican-
en auf sich ziehen. Dessen ungeachtet zeigten sich in der Praxis
chwierigkeiten, welche vornehmlich von der starken Neigung
er Margarinsäure zur Krystallisation herrührten, wodurch die
araus bereiteten Lichter sehr brüchig und fast zerreiblich ge-
macht wurden. Endlich kamen im Jahre 1833 oder 1834 aus
ieser Substanz bereitete Lichter zu Paris unter dem Namen
ougies de l'Étoile in den Handel, und ihre Schönheit, ihr mässi-
ger Preis erwarben ihnen bald einen grossen Ruf. Da sich aber
ei verschiedenen Personen, die sich dieser neuen Lichter be-
dienten, bedenkliche und beunruhigende Symptome gezeigt hatten
und man an diesen Lichtern einen Knoblauchgeruch wahrgenom-
men hatte, so erregte diess die Aufmerksamkeit der französi-
schen Behörden. Der Polizeipräfect liess durch das *Conseil de
Salubrité* eine Untersuchung anstellen, deren Resultat war, dass
die besagten Kerzen Arsenik enthielten, das hinein gebracht wor-
den war, um die verseiften Fette, welche die Grundlage der-
selben bildeten, verbrennlicher zu machen. Die französischen Be-
hörden verboten die Anwendung dieser giftigen Substanz bei
Bereitung der neuen Lichter, ohne dass jedoch eine öffentliche
Bekanntmachung in dieser Sache erfolgte, da das Arsenik in-
zwischen durch eine unschädliche Substanz ersetzt worden war.

Einige Zeit nach dieser Untersuchung begab sich ein In-
dividuum nach London und verkaufte da an eine grosse Anzahl
von Lichtfabricanten ein weisses Pulver, welches die Eigen-
schaft hatte, die Stearinsäure in schöne Kerzen zu verwandeln,
welche sehr gesucht wurden. Es wurde jedoch bald die Ent-
deckung gemacht, dass dieses Pulver nichts anderes als gepul-
vertes weisses Arsenik (arsenige Säure) war, und da das ver-
meinte Geheimniss auf diese Weise entdeckt worden war, so
wurde die Fabrication der Lichter, die aus mit Arsenik gemeng-
ter Stearinsäure verfertigt waren, bald fast ganz allgemein. Die

angesehensten Fabricanten, durch die Niedrigkeit des Preises
zwungen, welche diese furchtbare Concurrenz veranlasste, al
ten ihre Collegen nach, und obgleich das Verfahren bei di
Fabrication für keine der bei diesem Handelszweige angest
ten Personen ein Geheimniss war, so hatte doch das Public
das sich dieser vergifteten Beleuchtung bediente und daher
meisten dabei betheiligt war, keine Kenntniss davon.

Endlich machte am 28. October vorigen Jahres ein M
glied der medicinischen Societät von Westminster zu London
Anzeige, dass er, da einer seiner Patienten sich gegen ihn ü
den Nachtheil beklagt hätte, den er von dem Gebrauche
Kerzen empfände, welche er im Gasthause erhalten, eine A
lyse hätte anstellen lassen, die einen Arsenikgehalt als Resu
gegeben hätte. Die Societät ernannte darauf eine Commis
von Sachkundigen, welche den Auftrag erhielt, eine gründli
Untersuchung über einen für den öffentlichen Gesundheitszust
so wichtigen Gegenstand anzustellen. Diese Commission ga
einem Berichte das Resultat ihrer Untersuchungen, und da
England die Publicität das einzige Mittel ist, das Publicum
Gefahren, wie diese sind, zu warnen, wurde diese Arbeit d
Drucke überliefert und es wurden zahlreiche Exemplare da
vertheilt.

Es hätte überflüssig scheinen können, die Anwesenheit
Arseniks durch die Analyse darzuthun, da sie von den Fabrica
selbst nicht geleugnet wurde. Dessen ungeachtet verschaff
sich die Mitglieder der Commission Proben dieser Producte,
bei den Londoner Lichthändlern unter sehr verschiedenen N
men verkauft wurden, wie z. B. *Chandelles de stéarine, c*
d'Allemagne, bougies de cire impériale, bougies françaises, s
comprimé, bougies des tropiques, cire moulée, cire de Ven
u. s. w. Durch Kochen von Bruchstücken dieser verschied
nen Kerzen in Wasser überzeugten sich die Mitglieder der Co
mission von der Anwesenheit des weissen Arseniks in ein
Menge von zehn bis achtzehn Gran auf ein Pfund Lichter,
dass jedes Licht vier und ein halb Gran davon enthielt, w
namentlich bei denen der Fall war, die den geringsten Pr
hatten. Dieses Arsenik war nicht in der Masse aufgelöst, so
dern blos mit ihr gemengt, und die Commissarien überzeug
sich, dass der obere Theil des Lichtes, welcher beim Gies

ein untern Theil der Giessform einnimmt, weit mehr als das andere Ende davon enthielt. Der Unterschied war so bedeutend, dass er fast noch ein Drittel mehr ausmachte, so dass eine solche Kerze in der Luft weit mehr Arsenikdämpfe verbreiten muss, wenn man sie zum ersten Male anzündet, als wenn sie schon zum Theil verbrannt ist.

Um die Natur der beim Verbrennen sich entwickelnden arsenikalischen Dämpfe kennen zu lernen, wurden gläserne Gefässe über die Flamme gebracht, und sie bedeckten sich mit einer dünnen Schicht arseniger Säure, wie diess durch Reagentien deutlich dargethan wurde. Um die Menge der auf diese Weise durch das Verbrennen entwickelten Säure aufzufinden, wurde der angezündete Docht des verdächtigen Lichtes in eine kleine Retorte ohne Boden gebracht, so dass sie darin ruhig und ohne Rauch verbrannte. Der Hals der Retorte war in eine horizontale Glasröhre von sechzehn Zoll Länge und einem Zoll im Durchmesser eingesetzt, die mit feuchter Leinwand umgeben war. Die Retorte und die Röhre bedeckten sich sogleich mit einer weissen Schicht arseniger Säure, und ein wenig wässeriger Flüssigkeit, die sich in der Röhre verdichtete, ergab sich als eine concentrirte Auflösung von demselben Gifte.

Es war also dargethan, dass bei dem gewöhnlichen Verbrennen sich Arsenik als arsenige Säure aus den Stearinkerzen entwickelte. Es blieb aber noch zu untersuchen übrig, ob sich unter andern Umständen nicht andere arsenikalische Producte entwickeln könnten. Die Commissarien stellten directe Versuche darüber an, und sie überzeugten sich, dass, wenn die Verbrennung durch einen nicht so anhaltenden Zutritt von Sauerstoff verlangsamt wird, sich metallisches Arsenik, schwarzes Arsenikoxyd und vielleicht selbst Arsenikwasserstoff, dieses so heftige Gift, entwickeln. Sie überzeugten sich, dass das in die Masse gebrachte Arsenik beim Verbrennen durch das frei werdende Wasserstoffgas zu metallischem Arsenik reducirt wird, welches sich mit der Flamme verflüchtigt. Hier verbrennt es wiederum, und wenn hinreichende Luft hinzutreten kann, wie diess gewöhnlich in Zimmern geschieht, verwandelt es sich von Neuem in arsenige Säure, die sich nach und nach an alle umgebende Körper absetzt. Wird aber der Zutritt der Luft, z. B. durch gläserne, die Kerzen umgebende Cylinder erschwert, so können

einige Portionen Arsenikwasserstoffgas durch die Flamme geh ohne zu verbrennen, und so in der Luft ihren tödtlichen E fluss verbreiten. Die aus diesem Theile der Untersuchung g zogenen Schlüsse bestätigten daher die Anwesenheit des Ar niks in beträchtlicher Menge in den Stearinkerzen. Eine ä liche Untersuchung wurde mit den Wachs- und Wallrathk zen angestellt, es wurde aber nichts Verdächtiges darin deckt. Der Wallrath bietet indessen dieselbe Schwierigkeit wie die Stearinsäure, wegen seiner Neigung zur Krystallis und seiner brüchigen Consistenz. Dem Uebel wird aber d Zusatz von einem Dreissigstel weissem Wachse leicht abgeholf und es ist wahrscheinlich, dass ein solcher Zusatz eine ähnlich Wirkung auf die Stearinkerzen haben würde.

Obgleich man fast nicht annehmen kann, dass der beständige Gebrauch von Lichtern, die bei ihrer Verbrennung arsenige Säure entwickeln, ohne gefährliche Wirkungen auf die thierische Oekonomie sei, so sollte, nach dem Wunsche der Commission, die Erfahrung auch über diese wichtige Frage entscheiden. Sie liess geräumige hölzerne Behältnisse anfertigen, die i zwei Abtheilungen getheilt waren. Oben und unten angebracht Oeffnungen gestatteten eine hinreichende Lüftung, um die Lu beständig zu erneuern, und gläserne Thüren liessen das Tages licht ungehindert hinein und man konnte durch sie beobachte was in den Behältnissen vorging. Thermometer, die in jed Abtheilung aufgehängt waren, gaben in jedem Augenblicke d Temperatur der Behältnisse an, und ein mehr oder wenig schneller Luftstrom machte es möglich, dieselbe nach Belieb zu reguliren.

In jede der Abtheilungen dieser Behältnisse brachte m zwei lebendige gesunde Vögel (Zeisige), die in einen Käf gebracht waren, zwei Meerschweinchen und ein Kaninchen. der ersten Abtheilung wurden vier arsenikhaltige Lichter ang zündet und in der zweiten vier Wallrathkerzen. Die Verbre nung wurde sechs Tage, jedesmal ungefähr zwölf Stunden, den beiden Behältnissen fortgesetzt, die dem bereits beschrieb nen änlich waren, ausgenommen, dass in dem zweiten nur d Lichter und drei Kerzen statt vier waren und dass es statt Z sige zwei Grünfinken *(verdiers)* enthielt. Jeden Tag wurden Behältnisse und die Käfige gereinigt, und es wurden vor D

[illegible] des Versuches von Neuem Wasser und Nahrungsmittel [illegible]gebracht. Während der ganzen Dauer der Versuche war [illegible] Temperatur der Behältnisse beinahe Sommerwärme, von 15° [illegible] 20° R., da diese den darin eingeschlossenen Thieren am an[illegible]ehmsten sein musste. Die Behältnisse wurden immer hinrei[illegible]end gelüftet und die Nahrung war reichlich und gesund.

Drei oder vier Stunden nach dem Anfange des Versuches [illegible]rde einer von den Zeisigen sichtlich angegriffen; er erholte [illegible] aber während der Nacht wieder, wo die Verbrennung auf[illegible]rte. Den folgenden Tag, eine Stunde nachdem die Lichter [illegible]on Neuem angezündet worden waren, wurde derselbe Vogel [illegible]on Neuem angegriffen, und am Ende der zweiten Stunde war [illegible]r todt. Der andere Zeisig folgte ihm eine halbe Stunde nachher. Diese zwei Vögel waren im Ganzen der Arsenikatmosphäre sieben und eine halbe Stunde ausgesetzt gewcsen.

Es wurden hierauf drei andere Zeisige in das Behältniss gebracht, und statt vier, wurden blos zwei Stearinkerzen angebrannt. Vier Stunden nachher schienen die Vögel wie erstarrt auf ihrem Stäbchen, ob sie gleich im ersten Augenblicke mehr Lebhaftigkeit als gewöhnlich gezeigt hatten. Während des übrigen Theiles des Tages waren sie offenbar immerfort unpässlich. In der Nacht schienen sie wieder Kräfte zu erhalten, aber am folgenden Tage, kurz nachdem die Lichter wieder angebrannt worden waren, kehrte die Krankheit zurück. Sie konnten ihre Flügel nicht erhalten, sie athmeten mit Mühe und hatten beständig ihren Schnabel offen. Am dritten Tage endlich starben alle drei, obgleich sie in jeder Nacht, wo die Arsenikdämpfe eine Zeit aufhörten, fast ihre gewöhnliche Gesundheit wieder erhalten zu haben schienen. Die hauptsächlichsten bei ihnen vorkommenden Symptome, ausser dem erschwerten Athemholen, waren Zuckungen am ganzen Körper, grosse Niedergeschlagenheit und fast völlige Lähmung der willkührlichen Muskelbewegungen. Wurden sie aufgescheucht, so fielen sie, indem sie wegzufliegen versuchten, auf den Boden des Käfigs.

Die zwei Grünfinken, welche viel stärker waren, widerstanden den Wirkungen der von den Stearinkerzen verbreiteten Arsenikdämpfe viel länger; endlich aber kamen bei ihnen dieselben Symptome vor und sie unterlagen, nachdem sie mit Unterbrechung neun und vierzig Stunden denselben ausgesetzt ge-

wesen waren. Sie schienen einen nicht zu stillenden Durst zu fühlen, und einer von ihnen starb, während er seinen Schnabel in das Trinknäpfchen tauchte. Auch tranken alle diese Vögel zum wenigsten viermal mehr Wasser als diejenigen, welche nicht den tödtlichen Einflüssen der Kerzen ausgesetzt waren. Sie verloren nach und nach ihren ganzen Appetit, und wenn sie ein Körnchen zerhackten, so konnten sie es nur verschlingen, wenn sie ihren Schnabel in Wasser eintauchten, um es zu befeuchten. Sie zeigten auch deutliche Spuren von Störung in den Verdauungsorganen.

Die Commissarien glaubten die Körper dieser Vögel nach ihrem Tode untersuchen zu müssen und sie entdeckten deutliche Spuren von Arsenik, das entweder verschluckt oder durch die Athmungswerkzeuge eingeführt worden sein musste. Es ist wohl nicht nöthig zu sagen, dass bei den Vögeln von der nämlichen Art, aus deren Käfig diejenigen genommen worden waren, welche den Versuchen unterworfen wurden, und die blos der Vergleichung wegen unter ganz gleichen Umständen hinsichtlich der Nahrung, Temperatur, des Raumes, der Lüftung u. s. w. in der andern Abtheilung des Behältnisses aufbewahrt worden waren, wo die gewöhnlichen Wallrathkerzen krannten, nicht das geringste Symptom von Unbehaglichkeit oder Störung ihres Gesundheitszustandes vorkam.

Die Säugethiere gaben vom zweiten Tage an Zeichen von Unbehaglichkeit in der Arsenikatmosphäre. Das Kaninchen vornehmlich hatte rothe Augen, war erstarrt, lag immer auf der Seite, seine Weichen waren eingefallen und das Athemholen ging bei ihm schneller vor sich. Es wurde oft von einer Art Zittern befallen. Es erbrach sich oft und wollte, wie die Meerschweine, nicht fressen. Der Versuch wurde nicht lange genug fortgesetzt, um den Tod dieser stärkern Thiere herbeizuführen. Ihre Unbehaglichkeit und ihre Magerkeit aber zeigten, dass sie bald unterlegen wären.

Blos am dritten Tage des Versuches waren in verschiedene Theile der Behältnisse Gefässe mit destillirtem Wasser gestellt worden, um zu entdecken, ob die Arsenikdämpfe in der Luft blieben oder niedergeschlagen würden. Obgleich diese Gefässe nur ungefähr sechsunddreissig Stunden den Arsenikdämpfen ausgesetzt gewesen waren, so gab dennoch das Wasser

welches sie enthielten, mit Reagentien deutliche Beweise, dass es das Gift enthalte. Es wurde folglich dadurch bewiesen, dass die durch die Stearinkerzen bei der Verbrennung entwickelte arsenige Säure sich verdichtet und auf die verschiedenen in dem Behältnisse befindlichen Gegenstände zurückfällt.

Die Commissarien haben also durch Versuche die tödtlichen Wirkungen gezeigt, die der Gebrauch der arsenige Säure enthaltenden Stearinkerzen auf das Leben haben muss. Eine grosse Anzahl völlig authentischer Thatsachen hätten schon im voraus ein ähnliches Resultat geben können.

Wir haben gesagt, dass die Mengung des Arseniks mit den fetten Substanzen bald Arsenikwasserstoffgas, bald metallisches Arsenik, bald arsenige Säure erzeugt. Das erstere muss ohne Zweifel sehr selten erzeugt werden, aber seine Anwesenheit würde bei denen, die es einathmeten, einen gewissen Tod herbeiführen. Die Chemie zählt schon zwei Opfer dieses erst in neuerer Zeit entdeckten Gases, das eins von den stärksten Giften, die wir kennen, zu sein scheint.

Bekannt ist, dass Gehlen seinen Tod bei Versuchen mit demselben fand; und noch im vorigen Jahre ereignete sich zu Falmouth derselbe Unglücksfall. Der Chemiker Bullocke wollte bei einem Cursus der Experimentalchemie über die Gasarten in der Gewerbschule Arsenikwasserstoffgas bereiten, indem er Schwefelsäure auf eine Legirung von Zink und Arsenik goss.

Um das Gas reiner zu erhalten, wollte er die atmosphärische Luft aus dem Fläschchen aussaugen, unglücklicher Weise aber hatte sich schon eine kleine Menge von dem unglücklichen Gase damit gemengt, und er büsste nach vierundzwanzigtägiger Krankheit seine Unvorsichtigkeit mit dem Leben. Diese Fälle sind darum merkwürdig, weil sie, ausser der ungeheuren tödtlichen Kraft dieses Gases, auch zeigen, mit welcher fast unbedeutenden Dosis diese traurigen Wirkungen erzeugt werden können.

Hinsichtlich des Einflusses der Dämpfe der arsenigen Säure auf die thierische Oekonomie erwähnen die Commissarien die Erzählung des Dr. Waltl, der, da er dieses Heilmittel bei gewissen Hautkrankheiten versuchen wollte, sich von den Wirkungen an sich selbst zu überzeugen wünschte, die sie im Allgemeinen auf die Gesundheit hätten. Er warf sechs Gran Arse-

nik auf rothglühende Kohlen, die er in dem Zimmer liess, worin er sich befand. Es zeigten sich während der Nacht beunruhigende Symptome an ihm, aus denen er ersah, dass die Dämpfe der arsenigen Säure als Gift wirken, wenn sie mit der atmosphärischen Luft eingeathmet werden. Wir erinnern noch an den krankhaften Zustand und die Lebenskürze der Arbeiter, welche in Arsenik- und Kobalthütten arbeiten, ungeachtet der Vorsichtsmaassregeln, die man trifft, um das Arsenik in den hohen Essen zu verdichten. Die Annalen der Medicin würden zur Unterstützung dieser Meinung ausserdem noch eine grosse Anzahl übrigens sehr wahrscheinlicher Beweise von der Gefahr darbieten, welche die Dämpfe der arsenigen Säure, selbst in nicht sehr beträchtlichen Mengen, bei denen zeigen, welche sie athmen. Die Commissarien warfen die Frage auf, welche Wirkung auf die Gesundheit zum wenigsten Einiger der Anwesenden eine grosse Anzahl von arsenikhaltigen Stearinkerzen haben könnte, wenn dieselben zugleich in einer Gesellschaft, einer Kirche, oder einem Theater, z. B. in dem von Drury-Lane, brennen, wo die Anzahl der Kerzen 152 beträgt und wo, wenn statt derselben aus Sparsamkeit Stearinkerzen gebraucht würden, 608 Gran arseniger Säure während der Dauer des Schauspieles in der Luft verbreitet werden würden. Sie halten es für unmöglich, dass in einer so zahlreichen Versammlung Niemand hierdurch afficirt werden sollte.

Die schädlichen Wirkungen, die eine solche Beleuchtungsart haben müsse, scheinen kaum bezweifelt werden zu können. Sollte aber ja noch bei dem Einen oder bei dem Andern ein Zweifel daran entstehen, so ist es auf jeden Fall, wenn es sich von Arsenik handelt, immer besser, den Grundsatz des Weisen buchstäblich anzuwenden: Im zweifelhaften Falle enthalte dich.

Die Commission schliesst ihren Bericht mit einigen practischen Bemerkungen über die Mittel, die Stearinkerzen von den Wachskerzen zu unterscheiden, da letztere, wenn sie mit einem elfenbeinernen Instrumente gerieben werden, Politur annehmen, während erstere in diesem Falle die Politur verlieren, die sie von Natur auf ihrer Oberfläche haben. Die, welche Arsenik enthalten, sind undurchsichtig, zeigen unter dem Vergrösserungsglase kleine glänzende Puncte und verbreiten vornehmlich, wenn

sie so ausgelöscht werden, dass noch ein langer rothglühender Docht zurückbleibt, einen sehr deutlichen Knoblauchgeruch.

LXVI.

Ueber die Zersetzung des Chlornatriums durch Kleesäure und kleesaures Ammoniak.

Von

F. v. Kobell.

Bekanntlich trennt man die Kalkerde von den Alkalien aus einer salzsauren Auflösung, indem man jene mit kleesaurem Ammoniak fällt. Um die Alkalien zu bestimmen, filtrirt man, dampft ab, glüht den Rückstand zum Verjagen der ammoniakalischen Salze und wiegt das Chlornatrium oder Chlorkalium. So wird es von Berzelius, H. Rose u. a. angegeben. Es wird dabei angenommen, dass das überschüssig zugesetzte kleessaure Ammoniak in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas zersetzt werde, ohne einen Einfluss auf die fixen Chlorverbindungen auszuüben. Ich habe mich durch einige Beobachtungen überzeugt, dass das Letztere nicht der Fall ist. Als ich nämlich bei der Analyse einer Soole das durch Abdampfen erhaltene Salz in Kalkwasser auflöste, den Kalk durch kleesaures Ammoniak fällte, das Filtrat abdampfte und das geglühte Salz zur Untersuchung auf einen möglichen Gehalt an Schwefelsäure in Wasser auflöste und mit salzsaurem Baryt versetzte, erhielt ich ein Präcipitat, welches zum Theil schwefelsaurer, zum Theil aber kohlensaurer Baryt war. Da die Kleesäure und das Ammoniak frei von Alkali waren, so musste ich eine theilweise Zersetzung des Kochsalzes durch das Glühen mit kleesaurem Ammoniak vermuthen, und einige Versuche überzeugten mich, dass wirklich eine solche stattfinde. Wenn man zu einer Auflösung von reinem Chlornatrium reines kleesaures Ammoniak mischt, abdampft und das Salz ausglüht, so bildet sich im Verhältniss zum kleesauren Ammoniak eine mehr oder weniger bedeutende Quantität von kohlensaurem Natron

Wenn man eine Auflösung von Chlornatrium mit reiner Kleesäure mischt, abdampft und das Salz ausglüht, so bildet sich noch mehr kohlensaures Natron als in dem vorigen Fall. Macht man den Versuch in einer Retorte und schlägt Wasser vor, so enthält dieses Salzsäure.

Dass bei dem Uebersehen dieser Zersetzung, welche freilich *a priori* kaum erwartet werden sollte, nach Umständen bedeutende Fehler in der Bestimmung des Alkaligehaltes entstehen können, ist klar, und man hat daher jedesmal ein bei Gegenwart von kleesaurem Ammoniak durch Glühen erhaltenes Salz vor dem Wägen mit Salzsäure zu befeuchten oder zu sättigen und noch einmal zu glühen.

LXVII.

Ueber die Producte der trockenen Destillation des Bernsteins.

Von

PELLETIER und WALTER.

(*Compt. rend. VI. p. 915.*)

Unter den Substanzen, welche wir erhalten und analysirt haben, ist eine, welche uns der Aufmerksamkeit werth schien. Sie ist weiss, krystallinisch, kaum in Alkohol und Aether löslich und nimmt durch Schwefelsäure eine sehr intensive blaue Farbe an. Die Analyse ergab Folgendes:

Substanz	0,24 Grm.
Kohlensäure	0,83 „
Wasser	0,122 „

Wenn man die Zusammensetzung dieser Substanz nach dem bis jetzt angenommenen Kohlenstoffatom berechnet, so findet man:

Kohlenstoff	95,69
Wasserstoff	5,64
	101,33.

Man sieht, dass man einen Ueberschuss von 1,33% hat. Wenn man aber das Atomgewicht, welches H. Dumas vorgeschlagen und selbst als ein wenig hoch ansieht, 76 annimmt, so erhält man:

Kohlenstoff	95,20
Wasserstoff	5,64.

Wir ziehen daraus die Formel:

C_3 H =	Kohlenstoff	94,9
	Wasserstoff	5,1
		100,0.

Diese Substanz hat also die nämliche Zusammensetzung wie das Idrialin und kann durch dieselbe Formel dargestellt werden; es besitzt übrigens auch dieselben Eigenschaften. Wir würden daher das Idrialin des H. Dumas wieder aufgefunden haben, diese seltene Substanz, die sich nur in einem Mineral zeigte, dessen Fundort verloren gegangen ist, und das man also nur in geringer Menge in Mineraliensammlungen antrifft. Jedenfalls werden wir, ehe wir uns über die vollkommene Identität des Idrialin des H. Dumas mit der von uns im Bernstein aufgefundenen Substanz aussprechen und welche wir, im Fall sie nur isomerisch mit demselben, *Succisterin* nennen würden, abwarten, bis wir diese beiden Substanzen experimentell mit einander vergleichen können, wenn, wie wir hoffen, uns eine Probe des Idrialin zukommen wird.

LXVIII.

Anwendung des Galvanismus zur Entzündung von Gasen und von Schiesspulver beim Sprengen.

R. Hare machte der in Bristol 1836 gehaltenen Versammlung der brittischen Naturforscher über diesen Gegenstand ei-

nige Mittheilungen, die wir dem *Report of the sixth meeting of the british association for the advancement of science, vol. V.*, entnehmen.

Um die Entzündung in einiger Entfernung zu bewirken, dient ein galvanischer Apparat aus zwei Paaren, wenn die Entzündung aber in die Ferne geschehen soll, so wird ein ähnlicher, aber grösserer Apparat angewandt, der aus vier Paaren besteht. Indem Dr. Hare Kalium mittelst dieses Apparates entzündete, war er im Stande, augenblicklich Silicium oder Bor aus Fluorsilicium und Fluoborongas darzustellen.

Eben so ist es ihm gelungen, Schiesspulver in grosser Entfernung zu entzünden. Einmal wurden zwölf Ladungen in einer Entfernung von 150 Fuss vom Calorimotor entzündet.

Ein gewisser Shaw hatte versucht, Schiesspulver beim Sprengen mit der Leidner Flasche zu entzünden, da aber die Maschinenelektricität hierbei nicht sicher genug wirkte, so wandte er sich an Dr. Hare, um Mittel zur sichern Ausführung seines Vorhabens zu erhalten. Diess führte zu folgender Erfindung. Zwei Eisendrähte, der eine etwa von der Dicke No. 40 und einer von der feinsten Art wurden zusammengeflochten und der stärkere dann durchschnitten, so dass ein kleiner Theil des feinen Drahtes unzerschnitten zwischen den beiden Enden des durchschnittenen blieb. Die Drähte waren durch Einlegen in ein mit der Säge eingeschnittenes Stück von hartem Holze geschützt, das ein kleines mit einem Knallpulver aus Arsenik und chlorsaurem Kali gefülltes Loch hatte, durch welches der feine Draht hindurch ging. Das Pulver war durch Papier, das mit Gummiwasser bestrichen war, geschützt.

Das eine Ende des geflochtenen Drahtes war an eine Scheibe von verzinntem Eisenblech gelöthet, welche das untere Ende einer Röhre aus gleichem Material verschloss. Die Röhre wurde dann mit Schiesspulver gefüllt urd mittelst eines Stopfens verschlossen, durch welchen das obere Ende des Drahtes geführt war.

An der Aussenseite des Rohrs war ein Metallstreifen oder Draht angelöthet. Durch Verbindung dieser Drähte mit den Po-

n des Calorimotors liess sich die Entzündung des Schiesspul-
ers in jeder Entfernung und in jeder Lage, sowohl unter Was-
er als ausser demselben bewirken.

Die gewöhnlichen Unglücksfälle beim Sprengen können bei
eser Art, die Explosion herbeizuführen, nicht eintreten, da die-
lben gewöhnlich eine Folge des Einrammens der Ladung in
is Bohrloch sind, welches hier, wo der Schuss in ein Me-
llrohr eingeschlossen ist, nicht stattfindet.

Die Anwendung des Knallpulvers beschleunigt nach Dr.
are's Meinung ausserordentlich die Schnelligkeit der Ver-
ennung und folglich die Kraft der Explosion.

LXIX.

Neue Säure im Holzessig.

Nach Schlippe soll der Holzessig neben der Essigsäure
ne neue Säure enthalten, die mit der Essigsäure die grösste
ehnlichkeit hat, aber durch ihr chemisches Verhalten sich von
rselben unterscheidet. Ihre Salze sind löslicher als die ent-
rechenden essigsauren, besonders unterscheiden sich die Blei-
lze, eben so das Natronsalz, besonders durch seine Krystall-
rm. Die Kalk-, Blei- und Kalisalze lassen sich von den es-
gsauren kaum unterscheiden.

(Bullet. de la societe imp: des Naturalistes de Moscou. 1837. No. 4.)

LXX.

Trennung von Kupfer und Arsenik.

Brunner (*Pogg. Ann. 1838. No. 5*) giebt hierzu folgende
orschrift: Aus ihrer gemeinschaftlichen Auflösung fällt man
e Metalle vollständig durch Schwefelwasserstoffgas. Den mit
hwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag
ocknet man auf einem gewogenen Filter und bestimmt sein
ewicht. Hierauf wird eine gewogene Probe desselben mit ih-

rem 4fachen Gewichte kohlensauren Kali's und dem 8fachen Gewichte Salpeters genau gemengt und in einem gläsernen Kolben zum Schmelzen erhitzt. Die Salzmasse wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht. Es bleibt reines Kupferoxyd zurück. Aus der Auflösung kann das Arsenik nach einer der bekannten Methoden abgeschieden werden. Kürzer aber ist es, nach Abscheidung des Kupferoxydes aus der mit Salzsäure übersättigten wässerigen Lösung den Schwefel als Schwefelsäure durch Baryt niederzuschlagen, die Menge desselben mit dem aus dem Kupferoxyd berechneten Kupfer zusammengelegt, von dem anfänglich erhaltenen Niederschlage der Schwefelmetalle abzuziehen, wobei der Rest die Menge des Arseniks angiebt.

Literatur.

Das Neueste, oder die neuesten Erfahrungen in der Bleichkunst, als Supplement zu: „Die Kunst, vegetabilische, vegetabilisch-animalische und rein animalische Stoffe zu bleichen." Von Dr. Wilhelm Heinrich v. Kurrer. Mit 2 lithograph. Tafeln. Nürnb. 1838, bei J. E. Schrag. 8. 116 S.

Darstellung der Fabrication des Zuckers aus Runkelrüben in ihrem gesammten Umfange. Aus Veranlassung der k.k. Landwirthschafts-Gesellschaft in Wien verfasst von Dr. Ludwig August Krause etc. Zweite verbesserte Auflage. Mit 4 Kupfertafl. Wien 1838. F. Beck's Universitätsbuchhandl. 8. 292 S.

v. Yelin, über Oefen und Herdeinrichtungen, mit hauptsächlicher Berücksichtigung der Holzersparniss. Tübingen, Fues, geh. 8. 4 gr.

J. Bürkner, Dr. d. Med, Populäre Chemie und ihre Anwendung auf Gewerbe, vorgetragen im Gewerbevereine zu Breslau in den Jahren 1836, 1837 u. 1838. Brieg 1838, b. Wollmann. 8. (erstes u. zweites Heft 128 S.) Preis complet 2 Thlr.

Literarischer Anzeiger
1838. № II.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff* und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann*, beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz 1 Gr. no. B. Z.

---

einen gleich leichten Eingang bei den Laien und dem tiefen Denker verschafft haben. Wir finden hier diese Lehre von ihrer ersten Entwickelungsperiode an durch alle Epochen ihres Steigens abgehandelt bis zu dem glänzenden Zeitpunct, wo sie durch Berzelius ihre Höhe erreichte. Das Bestreben des Verfassers, die Lehre so viel als möglich zu vereinfachen, liess ihm, vorzüglich nach Daltan's Grundsätzen, alle gebrochenen Zahlen vermeiden, und um es für Jeden brauchbar zu machen, finden wir seine Ideen über diese Wissenschaft mit denen von Berzelius anschaulich zusammengestellt. Daher ist dies Buch sowohl für diejenigen, welche die Chemie des Berzelius als die des Verfassers besitzen, brauchbar, und wir können die Atomen- und Aequivalentenlehre Meissner's mit Fug und Recht einen Supplement- und Ergänzungsband zu den Chemieen von Meissner, Berzelius u. a. m. nennen.

Um das Werk für den unbemittelten Chemiker und Pharmaceuten käuflich zu machen, hat die Verlagshandlung den Preis so unglaublich billig gestellt.

Bei *C. A. Kümmel* in *Halle* ist erschienen und an alle Buchhandlungen zur Fortsetzung versendet:

Bley, **Dr. *L. F.*, Fortschritte und neue Entdeckungen im Gebiete der Chemie, Pharmacie und den damit verbundenen Hülfswissenschaften. Für Chemiker, Apotheker, Techniker und alle, welche sich für diese Wissenschaft interessiren und aus ihren Fortschritten Nutzen ziehen wollen etc. IIten Bandes 3s Heft. gr. 8. geh. 18 gGr. ($22\frac{1}{2}$ Sgr.)**

In der *v. Jenisch* und *Stage'schen Buchhandlung* in *Augsburg* ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Die angewandte Chemie
für Leser aus allen Ständen,
insbesondere für
Pharmaceuten, Fabrikanten, Manufakturisten und Gewerbsmänner aller Art.
In einer Reihe von leicht verständlichen Vorlesungen
herausgegeben von
Julius Carl Juch,
Rektor der Gewerbeschule in Schweinfurt.

Erste bis fünfte Lieferung. Mit in den Text gedruckten Holz-Vignetten. gr. 8. geh. Jede Lieferung 12 gr. oder 48 kr.

Es fehlt zwar nicht an Lehrbüchern der Chemie, wie die Schule sie fordert, aber wohl an einem Werke für das praktische Leben, welches in gedrängter, leicht verständlicher Sprache die Chemie beschreibt, ihre Anwendung auf Fabriken und Gewerbe zeigt, und sowohl über die Gesammtheit jener Anwendungen einen erschöpfenden Ueberblick verschafft, als über jeden einzelnen Zweig der verschiedenen Gewerbe, welche auf chemischen Grundsätzen beruhen, schnell und zweifellos belehrt.

Diesem vielfach und tief empfundenen Bedürfnisse abzuhelfen, bewog den Verfasser zur Herausgabe dieses Handbuchs, welches vermöge seiner praktischen Tendenz nothwendig zur Verbesserung des gesammten Kunst- und Gewerbsbetriebs beitragen muss.

Das ganze Werk wird aus sechs Lieferungen, welche zwei Bände bilden, bestehen, und in Jahresfrist beendigt sein.

LXXI.

Ueber die Natur der Harnsäure.

Von

Liebig und Woehler.

(Göttingische gelehrte Anzeigen. 145. Stück Jahrg. 1837 u. 105. Stück Jahrgang 1838).

Wenn schon durch ihr allgemeines Vorkommen als Excretionsproduct der ausgebildetsten wie der niedrigsten Thierclassen die Harnsäure die Aufmerksamkeit des Physiologen in hohem Grade in Anspruch nehmen muss, so ist sie, von der chemischen Seite betrachtet, namentlich durch die Art und Mannigfaltigkeit ihrer Zersetzungsproducte, von nicht minderer Merkwürdigkeit. Aber alle unsere Kenntnisse von solchen Stoffen bleiben von geringerem Werthe, sind nur einzeln stehende Thatsachen ohne allgemeineres wissenschaftliches Band, so lange wir über die Art, wie darin die Elemente vereinigt sind, nichts anzugeben wissen, so lange wir nicht ihre Zersetzungserscheinungen aus der Zusammensetzung genau entwickeln, nicht die Beziehungen zwischen der physiologischen Bedeutung und den chemischen Verhältnissen genau nachweisen können. Wenn auch die Möglichkeit der Beantwortung solcher Fragen oft noch in weiter Ferne stehen mag, so dürfen doch die Versuche zu deren Lösung gegenwärtig niemals mehr unterlassen werden. In solchem Sinne haben die Verf. über die Harnsäure in allen ihren Beziehungen eine Reihe von Untersuchungen unternommen, deren Resultate sie in einzelnen Abschnitten mitzutheilen gedenken.

Unter den früheren Versuchen über die Harnsäure waren, wie es den Verf. schien, keine so geeignet, einen Wink über die Natur dieser Substanz zu geben, als die Versuche über das Verhalten derselben bei der so genannten trocknen Destillation (Poggend. *Annal.* XV. 619.). Auf diesem Wege der Zerstörung entsteht aus derselben eine bedeutende Menge sowohl von Cyanursäure als von Harnstoff. Beide werden sublimirt erhalten, obgleich sie nicht flüchtig sind, woraus hervorgeht, dass sie nicht directe Zersetzungsproducte, sondern aus solchen regenerirte Verbindungen sind. Der Harnstoff kann durch Einwir-

kung der höheren Temperatur auf Cyanursäure aus dieser und aus Ammoniak entstanden sein, die Cyanursäure aber kann sich ursprünglich durch Zersetzung von Harnstoff gebildet haben. Man konnte also annehmen, die Harnsäure wäre eine Harnstoff-Verbindung, deren Harnstoffgehalt sich bei einer gewissen Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak verwandelte, welche, wenn erstere bei weiterer Temperaturerhöhung in wasserhaltige Cyansäure metamorphosirt wird, zusammen Harnstoff regeneriren.

Diese Betrachtungen und die physiologische Verwandtschaft zwischen Harnstoff und Harnsäure führte die Verfasser zu dem Vorurtheile, wie sie es vorläufig nennen wollen, in der Harnsäure Harnstoff präexistirend anzunehmen, in demselben, bis jetzt freilich nicht klaren Sinne, wie man z. B. das Amygdalin als eine Benzoylwasserstoffverbindung betrachten kann. Diese Vorstellung führte aber zunächst zu dem Versuche, eine oder mehrere der in der Zusammensetzung der Harnsäure supponirten Verbindungen durch Einwirkung oxydirender Substanzen zu zerstören und dadurch die anderen aus der Verbindung frei zu machen, — ein Versuch, dessen Resultate in diesem ersten Theile beschrieben sind, und der uns jedenfalls mit einer sehr merkwürdigen Zersetzungsweise der Harnsäure bekannt gemacht hat.

Als oxydirende Substanz wählten die Verf. das braune Bleisuperoxyd. Wird die Harnsäure in Vermischung mit demselben und mit Wasser bis fast zum Siedpuncte des letzteren erhitzt, so tritt eine heftige Reaction ein, es wird Kohlensäuregas entwickelt und die braune Farbe des Superoxyds ändert sich in eine weisse um. Bringt man nach beendigter Einwirkung die Masse noch heiss auf ein Filtrum, so setzt die ablaufende Flüssigkeit beim Erkalten eine Menge glänzender, farbloser Krystalle ab. Diese sind Allantoïn (Allantoïssäure), dieselbe Substanz, welche man als einen eigenthümlichen Bestandtheil in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe gefunden hat.

Dampft man die Flüssigkeit, aus der sich das Allantoïn ausgeschieden hat, bis zu einer gewissen Concentration ein, so schiesst sie in langen, prismatischen Krystallen an, und diese sind reiner Harnstoff.

Die weisse Substanz endlich, in welche das Bleisuperoxyd umgewandelt worden ist, besteht aus oxalsaurem Bleioxyd. —

ie Producte dieser Zersetzung der Harnsäure sind also: Al-ntoïn, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure; die Verf. haben ch überzeugt, dass sie die einzigen sind, so wie sie auch nden, dass nur mit diesem Superoxyde eine so einfache Zer-tzungsweise hervorzubringen sei.

Es war nun zu untersuchen, in wie weit dieselbe mit der kannten Elementar-Zusammensetzung der Harnsäure im Ein-lange stehe, und wie sie daraus zu entwickeln sei. Hierzu ar aber vor Allem die genaue Kenntniss der Zusammen-tzung des Allantoïns erforderlich. Dieser Körper bildet voll-ommen klare, prismatische Krystalle, deren Grundform ein hombenoctaëder ist. Sie sind hart und ihre Flächen sehr länzend. Es ist geschmacklos und ohne Reaction auf Lackmus. on kaltem Wasser bedarf es ungefähr 160 Theile zur Auflö-ung. Mit den Basen geht es keine solchen Verbindungen ein, ass es den Namen einer Säure verdiente, was auch die Verf. u der Aenderung seines bisherigen Namens veranlasste. Durch ie Analyse wurde folgende Zusammensetzung dafür gefunden:

		Atome.
Kohlenstoff	30,13	4
Stickstoff	36,00	4
Wasserstoff	3,92	6
Sauerstoff	29,95	3.

Seine Zusammensetzung wird also durch die Formel C_4 $_4$ H_6 O_3 ausgedrückt. Man kann es betrachten als eine Ver-ndung von 4 Atomen Cyan mit 3 At. Wasser, $= 4\ CN +$ H_2 O. Denkt man sich noch 3 At. Wasser hinzugefügt, so t es oxalsaures Ammoniak. Auch könnte man es betrachten s ein oxalsaures Ammoniak, welches an der Stelle des Wasser-oms ein Aequivalent Cyan enthält $= N_2\ H_6 + C_2\ O_2 + N_2\ C_2$.

Diese Zusammensetzung wird durch sein Verhalten zu hwefelsäure und starken Basen controlirt. Erhitzt man es it concentrirter Schwefelsäure, so werden jene 3 Wasseratome similirt, und das Allantoïn wird gerade auf verwandelt in ohlenoxyd- und Kohlensäuregas (im Verhältniss wie in der xalsäure), und in Ammoniak, welches mit der Schwefelsäure rbunden bleibt. Erhitzt man es aber mit kaustischen Alka-en, so wird Ammoniak entwickelt, und es bildet sich ein oxal-ures Salz, — eine Zersetzung, die sich am besten mit

Barytwasser beobachten lässt, wobei sich die oxalsaure Baryterde abscheidet.

Nachdem die Zusammensetzung des Allantoïns festgestellt war, bot die Erklärung seiner Bildung aus Harnsäure, so wie deren ganze Zersetzungsweise mit dem Bleisuperoxyd, keine Schwierigkeit mehr dar. Nimmt man an, dass unter diesen Zersetzungsproducten der Harnstoff dasjenige sei, welches schon gebildet in der Harnsäure enthalten ist, und zieht von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{lll} \text{von 1 Atom Harnsäure} & = & C_{10}\ N_8\ H_8\ O_6 \text{ ab} \\ \text{1 Atom Harnstoff} & = & C_2\ N_4\ H_8\ O_2 \\ \hline \text{so bleiben} & & C_8\ N_4\ \ \ O_4. \end{array}$$

Diess aber sind die Elemente von 4 Atomen Cyan und 4 Atomen Kohlenoxyd.

Hiernach also könnte man sich die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff mit einem dem Chlorkohlenoxyd analogen, aus Cyan und Kohlenoxyd zusammengesetzten Körper denken, der bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds zerstört und in Oxalsäure und Allantoïn umgewandelt wird. Von dem Superoxyd werden an die 4 Atome Kohlenoxyd 2 Atome Sauerstoff abgetreten, wodurch 2 Atome Oxalsäure ($= 4\ C + 6\ O$) entstehen, welche mit den 2 Atomen Bleioxyd aus dem Superoxyd in Verbindung treten. Die 4 Atome Cyan aber assimiliren sich hierbei 3 Atome Wasser ($= C_4\ N_4 + H_6\ O_3$) und bilden damit 1 Atom Allantoïn $= C_4\ N_4\ H_6\ O_3$.

Was die bei dieser Zersetzung, hauptsächlich nur im Anfange, stattfindende Entwickelung von Kohlensäure betrifft, so ist sie offenbar nur ein secundäres Product und entsteht aus einer partiellen Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds.

Wenn auch für jetzt noch kein deutlicher Zusammenhang zwischen dieser Allantoïn-Bildung aus Harnsäure und dem Vorkommen des Allantoïns in der mit den Harnorganen des Fötus in Verbindung stehenden Allantoïs eingesehen werden kann, so ist doch ein solcher zu ahnen, so wie auch vermuthet werden darf, dass die bei krankhaftem Zustande der Harnwerkzeuge zuweilen stattfindende Bildung von Oxalsäure (in den Concretionen aus oxalsaurer Kalkerde) in Zukunft vielleicht aus einer ähnlichen Zersetzungsweise der Harnsäure zu erklären sein werde.

Aus der früher angegebenen eigenthümlichen Zerlegungsweise der Harnsäure, durch Einwirkung von Bleisuperoxyd, in Oxalsäure, Allantoïn und Harnstoff, war hervorgegangen, dass man sie als eine, dem salpetersauren oder oxalsauren Harnstoff analoge, jedoch viel innigere Harnstoffverbindung betrachten könne, bestehend aus Harnstoff und einem bis jetzt noch nicht dargestellten, vielleicht auch niemals darstellbaren Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_8\ N_4\ O_4$ oder $Cy_4 + C_4\ O_4$ auszudrücken wäre. Die Abscheidung des Harnstoffs wurde bei diesem Zersetzungsprocess offenbar bedingt durch die neue Form, welche jener in der Harnsäure vorhanden gedachte, eigenthümliche Körper beim Hinzutreten von 2 Atomen Sauerstoff annahm; allein welches auch diese neue Form sein mochte, so konnte die Gegenwart des Bleioxyds nicht ohne Einfluss auf eine weitere Zersetzung bleiben, es war im Gegentheile mit Gewissheit zu vermuthen, dass die starke Basis wesentlichen Antheil hatte an der Bildung der Oxalsäure.

Lässt man zu 1 Atom Harnsäure 3 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff treten und abstrahirt gänzlich von der eben erwähnten Wirkung des Bleioxyds, so hat man es stets, den Elementen nach, mit den genannten drei Verbindungen zu thun,

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{Harnstoff} & C_2\ N_4\ H_8\ O_2 \\ \text{Oxalsäure} & C_4\ O_6 \\ \text{Allantoïn} & C_4\ N_4\ H_6\ O_3 \end{array}\right. =$$

$$C_{10}\ N_8\ H_{14}\ O_{11} =$$

$$= \left\{\begin{array}{ll} \text{1 At. Harnsäure} & C_{10}\ N_8\ H_8\ O_6 \\ \text{3 At. Wasser} & H_6\ O_3 \\ \text{2 At. Sauerstoff} & O_2 \end{array}\right.$$

$$= C_{10}\ N_8\ H_{14}\ O_{11}$$

In dieser Voraussetzung sind unter andern zwei Fälle von Verbindungen möglich; entweder es wird Harnstoff frei und eine Verbindung gebildet von Oxalsäure $C_4\ O_6$
mit Allantoïn $C_4\ N_4\ H_6\ O_3$

$$C_8\ N_4\ H_6\ O_9$$

oder es wird Allantoïn frei und es bildet sich eine Verbindung
von Oxalsäure $C_4\ O_6$
mit Harnstoff $C_2\ N_4\ H_8\ O_2$

$$C_6\ N_4\ H_8\ O_8.$$

Diese beiden Fälle sind der Schlüssel zur Erklärung der bis jetzt durchaus räthselhaft gewesenen Einwirkung der Sal-

petersäure auf Harnsäure. Es entstehen hierbei entweder nur eine oder zwei Verbindungen; die eine enthält die Elemente von 2 At. Oxalsäure mit 1 At. Harnstoff, die andere die Elemente von 2 At. Oxalsäure mit 1 At. Harnstoff, die andere die Elemente von 2 At. Oxalsäure, 1 At. Allantoïn und 1 Atom Wasser. Die erstere dieser Verbindungen haben die Verf. *Oxalursäure* die andere *Alloxan* genannt.

Die gegenwärtige Fortsetzung ihrer Untersuchungen umfasst nun die Entwickelung der merkwürdigen Zersetzungserscheinungen, welche die Harnsäure mit Salpetersäure darbietet. Indem die Verf. die Unvollkommenheit dieser Arbeit, die noch viele Fragen ungelöst lasse, selbst eingestehen, wünschen sie, dass man die Ursache nicht in einer oberflächlichen Behandlung des Gegenstandes, sondern in den ganz ungewöhnlichen Schwierigkeiten, die er darbot, in der Mannigfaltigkeit der Producte, in den früher nicht geahnten Metamorphosen derselben und den daraus entspringenden Verwickelungen der Erscheinungen suchen möge.

Die Producte, welche bei der Zersetzung der Harnsäure vermittelst Salpetersäure entstehen, wechseln mit der Temperatur und der Concentration der Säure. Bei Anwendung von verdünnter Säure sind sie sehr mannigfaltig; wir übergehen hier die in der Abhandlung gegebene Exposition dieser Wirkungsweise, da ihre Erklärung aus dem Verhalten und der Natur der folgenden Körper hervorgeht. Bei einem gewissen Grade der Concentration der Säure dagegen entsteht nur ein einziges Product, das Alloxan.

Alloxan. Dieser Körper entsteht, wenn man trockne, reine Harnsäure in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht nach und nach und unter Vermeidung zu starker Erhitzung einträgt, wobei er sich in Gestalt eines weissen Krystallpulvers abscheidet. Aus seiner Auflösung in Wasser krystallisirt er ausgezeichnet schön, und zwar in zweierlei Formen, je nach der Temperatur, wobei die Krystallbildung stattfindet. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt er in wasserhaltigem, bei höherer Temperatur in wasserfreiem Zustande. Das Krystallisationssystem des wasserhaltigen Alloxans ist trimetrisch, nach Art des Schwerspath, mit einem Rhombenoctaëder zur Grundform *).

*) Nach Bestimmungen des Herrn Hofr. Hausmann.

Die Kyrstalle haben nach längerer Aufbewahrung Perlmutterglanz und können leicht in zollgrossen Dimensionen erhalten werden. An der Luft werden sie unter Verlust des Wassers undurchsichtig. Beim Erwärmen färben sie sich purpurroth.

Das wasserfreie Alloxan krystallisirt nach Art des Augits dihemoëdrisch, seine Grundform ist ein schiefes und geschobenes vierseitiges Prisma, die Krystalle erscheinen als an den Enden abgestumpfte Rhomboïdal-Octaëder *). So scharf geformt sie auch immer sind, so erreichen doch die Krystalle niemals die Grösse der wasserhaltigen Verbindung.

Das Alloxan ist in Wasser sehr löslich; die Auflösung färbt die Haut purpurroth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch. Ohne Zersetzung geht es mit den Basen keine Verbindungen ein, es ist keine Säure, ungeachtet seiner sauren Reaction auf Pflanzenfarben. Uebrigens geht aus seinem ganzen Verhalten unzweifelhaft hervor, dass es dieselbe Substanz ist, welche Brugnatelli unter dem Namen erythrische Säure beschrieben hat, deren Darstellung gewissermaassen verloren gegangen war und nach ihm keinem Chemiker gelang, weil B. den Concentrationsgrad seiner Säure zu bemerken vergessen hatte. Da aber jener Name eine falsche Vorstellung von der Natur dieses Körpers geben würde, so war es nothwendig, ihn durch einen passendern zu ersetzen. Mit Bleisuperoxyd wird das in Wasser gelöste Alloxan in reinen Harnstoff und in Kohlensäure verwandelt, welche letztere grossentheils mit Bleioxyd in Verbindung tritt, ein Verhalten, welches allein schon hinreichend beweist, dass dieser Körper keine Verbindung einer der Oxydationsstufen des Stickstoffs sein kann. Die Analyse ergab für das Alloxan folgende Zusammensetzung:

	Atome.	Proc.
Kohlenstoff	8	30,34
Stickstoff	4	17,55
Wasserstoff	8	2,47
Sauerstoff	10	49,64
Atomgewicht	2015,478	100,00.

Die wasserhaltigen Krystalle des Alloxans zeigen beim gelinden Erwärmen dieselbe Erscheinung wie das schwefelsaure Zinkoxyd u. a. Sie verwandeln sich unter Abscheidung des

*) Nach Bestimmungen des Herrn Hofr. Hausmann.

Wassers in Afterkrystalle, bestehend aus einem Aggregat von Krystallen des wasserfreien Alloxans. Dieser Wassergehalt beträgt 6 Atome oder 25,05 Proc.

Die Erzeugung des Alloxans aus der Harnsäure erklärt sich auf eine sehr einfache Weise. Zieht man von seiner Formel die Bestandtheile von 1 At. Wasser ab, so hat man $C_8 N_4 H_6 O_9$. Diess sind, wie eben bemerkt wurde, die Elemente von 2 At. Oxalsäure, $2 C_2 O_3$, und 1 At. Allantoïn, $C_4 N_4 H_6 O_3$. Zu 1 At. Harnsäure sind 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure hinzugetreten, auf der einen Seite ist Harnstoff, auf der andern der Körper $C_8 N_4 O_4$ frei geworden. $C_8 N_4 O_4$ + 2 At. Sauerstoff + 4 At. Wasser sind = $C_8 N_4 H_8 O_{10}$, bilden also Alloxan. Die aus der Salpetersäure entstehende salpetrige Säure zerlegt sich mit dem Harnstoff sogleich in salpetrigsaures Ammoniak und in Cyansäure; ersteres zerfällt bei schwacher Erwärmung in Wasser und reines Stickgas, die Cyansäure aber mit den Bestandtheilen des Wassers in Ammoniak und Kohlensäure. Kohlensäuregas und Stickgas müssen sich zu gleichen Volumen entwickeln und in der Flüssigkeit muss Ammoniak zurückbleiben. Alle Erscheinungen bei dieser Zersetzung beweisen auf eine unwidersprechliche Weise die Richtigkeit dieser Entwickelung und dadurch zugleich die Wahrheit der Voraussetzung, dass der Harnstoff in der Harnsäure präexistirt; denn nur unter dieser Voraussetzung ist das ganze Zersetzungsverhalten erklärbar.

Alloxantin. Dieser Körper wird durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure gebildet und scheidet sich nach gelindem Abdampfen der Auflösung in kleinen, harten Krystallen ab.

Die Krystalle des Alloxantins sind stets sehr klein; sie haben das Ansehen von Rhomboëdern, indess sind sie vielleicht eigentlich rhomboïdisch - schiefe und geschobene vierseitige Prismen. In ammoniakhaltiger Luft färben sie sich purpurroth. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich; reichlicher, jedoch sehr langsam, in heissem Wasser, und daraus beim Erkalten fast vollständig krystallisirend. Ungeachtet seiner röthenden Wirkung auf blaue Pflanzenfarben, besitzt es keine Charaktere einer Säure. Es ist durch zwei Reactionen sehr ausgezeichnet: mit Barytwasser bildet es einen schön veilchenblauen Nieder-

schlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit weiss wird und wieder verschwindet, und mit salpetersaurem Silberoxyd erzeugt es einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber, ohne dass etwas Anderes gefällt oder ein Gas entwickelt wird.

Das Alloxantin hat folgende Zusammensetzung:

	Atome.	Proc.
Kohlenstoff	8	30,16
Stickstoff	4	17,46
Wasserstoff	10	3,06
Sauerstoff	10	49,32
Atomgewicht	2027,95	100,00.

Vergleicht man dieselbe mit der des Alloxans, so stellt sich sogleich das merkwürdige Verhältniss heraus, dass beide, bis auf den Wasserstoff, einerlei Mengen derselben Bestandtheile enthalten; der Unterschied im Wasserstoffgehalte beträgt aber 1 Aequivalent, welches das Alloxantin mehr enthält als das Alloxan. Hieraus ist denn seine Entstehung durch Salpetersäure leicht erklärlich. Zu den Elementen des Körpers C_8 N_4 O_4, der mit Harnstoff verbunden die Harnsäure constituirt, ist bei Anwendung von verdünnter Säure nur 1 At. Sauerstoff getreten, und es entstand, statt salpetriger Säure, die Verbindung N_4 O_8, die mit Wasser in N_2 O_3 und N_2 O_5 zerfällt, so dass in Betreff der Erzeugung von Kohlensäure und Stickgas in der Flüssigkeit derselbe Vorgang stattfand wie bei der Bildung des Alloxans, mit dem Unterschiede, dass bei dem letzteren salpetrige Säure und Harnstoff zu gleichen Atomen zusammenkommen und sich gerade auf zersetzen, während bei der Einwirkung von verdünnter Säure, weil nur 1 At. Sauerstoff abgegeben wird, die Verbindung N_2 O_4 entsteht und daher in der Flüssigkeit eine gewisse Menge Harnstoff unzersetzt bleiben muss, dessen Gegenwart sich leicht nachweisen lässt.

Die ganze Bildungsweise des Alloxans und Alloxantins machte es sehr wahrscheinlich, dass die Beziehung zwischen beiden Körpern noch weiter gehen werde, und in der That fanden die Verf., dass man mit grösster Leichtigkeit das Alloxan in Alloxantin und umgekehrt dieses in jenes verwandeln kann, wenn man das Alloxan mit reducirenden Stoffen, das Alloxantin mit oxydirenden in Berührung bringt.

Am merkwürdigsten ist die Umwandlung des Alloxans in

Alloxantin durch Schwefelwasserstoff; es ist diess zugleich die beste und sicherste Darstellungsmethode des Alloxantins. Leitet man durch eine mässig concentrirte Lösung von Alloxan Schwefelwasserstoff, so wird dieselbe sogleich milchig getrübt und es scheidet sich bald ein dicker gelber Niederschlag ab, der ein Gemenge von Schwefel und Alloxantin ist, aus welchem sich letzteres durch siedendes Wasser ausziehen lässt.

Dieselbe Umwandlung wird bewirkt, wenn man eine Alloxanlösung mit Salzsäure versetzt und Zink hineinstellt, oder wenn man die Alloxanlösung mit Zinnchlorür vermischt.

Wenn man auf der andern Seite zu einer Auflösung von Alloxantin in siedendem Wasser einige Tropfen Salpetersäure mischt, so entsteht ein Aufbrausen von entwickelten Zersetzungsproducten der Säure, und man findet nun das Alloxantin wieder in Alloxan verwandelt. Dieselbe Umwandlung findet bei der eben erwähnten Wirkung des Silbersalzes und ausserdem durch selenige Säure statt, welche mit einer Auflösung von Alloxantin einen rothen Niederschlag von reducirtem Selen gibt.

Thionursäure. Schweflige Säure verhält sich zu Alloxan anders als die übrigen reducirenden Mittel. Wird eine gesättigte Auflösung von Alloxan mit schwefliger Säure vermischt, so verschwindet augenblicklich der Geruch der letzteren, und aus der Flüssigkeit krystallisirt nachher ein neuer Körper.

Wird die mit schwefliger Säure im Ueberschuss versetzte Alloxanlösung mit Ammoniak gesättigt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein in glänzenden, dünnen Blättchen krystallisirter Körper in grosser Menge aus. Derselbe ist eine Verbindung von Ammoniak mit einer neuen, merkwürdigen Säure, welche die Verf. Thionursäure nennen. Das Ammoniaksalz stellt nach dem Trocknen eine ausgezeichnet schöne, höchst perlmutterglänzende Masse von dünnen Krystallschuppen dar, die beim Erwärmen rosenroth werden.

Die Säure in diesem Salze enthält die Elemente der Schwefelsäure in ihrer Zusammensetzung, aber in einem solchen Verbindungszustande, dass sich dieselbe nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen lässt. Die Analyse des Ammoniaksalzes ergab folgende Zusammensetzung:

	Atome.	Proc.
Kohlenstoff	8	17,40
Stickstoff	10	25,19
Wasserstoff	26	4,68
Sauerstoff	8	23,78
Schwefelsäure	2	28,95
		100,00.

Bei der Analyse des Bleisalzes wurden Bleioxyd und Schwefelsäure in dem Verhältniss wie im neutralen schwefelsauren Bleioxyd erhalten, und durch Vergleichung der Quantitäten von Zersetzungsproducten, die bei der Analyse des Bleisalzes erhalten wurden, mit denen des Ammoniaksalzes, ergab es sich, dass 4 Atome Stickstoff oder 2 Aequivalente Ammoniumoxyd durch 2 At. Bleioxyd vertreten werden, also die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes durch $2 (N_2 H_3 + H_2 O) + (C_8 N_6 H_{10} O_6 + 2 S O_3)$, und die des Bleisalzes durch $2 Pb O + C_8 N_6 H_{10} O_6 + 2 S O_3$ ausgedrückt werden kann.

Hiernach besteht die Säure selbst aus:

	Atome.	Proc.
Kohlenstoff	8	21,78
Stickstoff	6	18,93
Wasserstoff	10	2,22
Sauerstoff	6	21,37
Schwefelsäure	2	35,70
1 At. wasserfreie S =	2807,317	100,00
2 At. Wasser	224,960	7,42.
wasserhaltige Säure	3032,277.	

Die Thionursäure lässt sich mit Leichtigkeit aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff darstellen. Sie bildet eine farblose, krystallinische, luftbeständige Masse von stark sauren Reactionen. Sie besitzt die merkwürdige Eigenschaft, beim Erhitzen ihrer Auflösung bis zum Sieden zu zerfallen in freie Schwefelsäure und in einen neuen, in atlasglänzenden Blättchen sich ausscheidenden Körper, den die Verfasser *Uramil* genannt haben. — Die Salze dieser Säure mit Baryt, Kalk, Zinkoxyd und Bleioxyd sind krystallinisch, in Wasser fast unlöslich, aber löslich in Salpetersäure.

Die Bildung dieser Säure aus Alloxan und schwefliger Säure ist leicht erklärbar. Das Alloxan ist

	=	$C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}$
dazu 1 Aeq. Ammoniak	=	$N_2\ H_6$
und 2 Aeq. schwefl. Säure	=	$2\,S\,O_2$
ist	=	$C_8\ N_6\ H_{14}\ O_{10} + 2\,S\,O_2$.

Diess aber sind die Elemente von 1 At. Thionursäure und 2 At. Wasser.

Uramil. Wie eben erwähnt wurde, entsteht dieser Körper bei der Zersetzung der Thionursäure in der Siedhitze. Am einfachsten erhält man ihn, wenn man das Ammoniaksalz der letzteren mit verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt. Selbst eine mässig verdünnte Auflösung erstarrt dabei zu einem weissen Magma unendlich feiner Krystallschuppen. Trocken ist diese Substanz weiss, atlasglänzend, in kaltem Wasser unlöslich, kaum löslich in heissem. Sie ist löslich in Alkalien so wie in concentrirter Schwefelsäure und wird aus ersteren durch Säuren, aus letzterer durch Wasser unverändert gefällt. Sie enthält keine Schwefelsäure und hat folgende Zusammensetzung:

	Atome.	Proc.
Kohlenstoff	8	33,87
Stickstoff	6	29,43
Wasserstoff	10	3,45
Sauerstoff	6	33,25
Atomgewicht	1804,998.	100,00.

Diess ist die Zusammensetzung der Thionursäure minus 2 At. Schwefelsäure; die Bildung des Uramils beruht also ganz einfach auf der Theilung der Thionursäure in Schwefelsäure und Uramil.

Dialursäure. Es wurde erwähnt, dass das Alloxan, mit Schwefelwasserstoff in Berührung, in Alloxantin verwandelt wird; das letztere erleidet seinerseits wieder eine Veränderung, wenn man durch seine siedendheisse Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird Schwefel gefällt und die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaction an.

Sättigt man sie mit kohlensaurem Ammoniak, so schlägt sich, unter Entweichung der Kohlensäure, eine grosse Menge eines weissen, pulverig krystallinischen Körpers nieder, welcher das Ammoniaksalz der Dialursäure ist. Beim Trocknen wird es gewöhnlich rosenroth, bei + 100° blutroth. In heissem Wasser ist es löslich. Die Auflösung fällt Barytsalz weiss; Silbersalze dagegen werden davon augenblicklich reducirt.

Die Versuche, diese Säure in fester Gestalt darzustellen, gaben kein befriedigendes Resultat, sie zeigten, dass sich dieselbe im freiem Zustande ausnehmend leicht in eine grosse Zahl anderer Producte zerlegt, worunter Alloxantin, Alloxan, Oxalsäure, Harnstoff, Ammoniak bestimmt zu unterscheiden waren.

Aus der Analyse des Ammoniaksalzes wurde für die Dialursäure folgende Zusammensetzungsformel gefunden: C_8 N_4 H_8 O_8. Sie ist also Alloxan minus 2 Atome Sauerstoff, oder Alloxantin, welches 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser verloren hat. Diese Zusammensetzung erklärt die Beobachtung, dass die Dialursäure mit Alloxan wieder Alloxantin bildet, wobei sie sich also mit dem Alloxan in den Sauerstoff theilt.

Constitution der im Vorhergehenden beschriebenen Körper. Eine feste Grundlage für eine Ansicht über die wahre Natur des Alloxans, Alloxantins etc. zu geben, ist gegenwärtig noch eine schwierige Aufgabe; jedenfalls würde man sich der Gefahr aussetzen, grosse Irrthümer zu begehen; indessen konnten die Verfasser nicht umhin, einige allgemeine und constante Beziehungen aus dem Verhalten dieser Körper hervorzuheben.

In dem Alloxan hat man einen Körper kennen gelernt, welcher, mit Schwefelwasserstoff und reducirenden Mitteln zusammengebracht, in einen anderen, in Alloxantin, verwandelt wird, in dem sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs wieder findet. Diese Verwandlung kann vor sich gegangen sein durch eine partielle Desoxydation des Alloxans, indem der Wasserstoff mit einem Theile des Sauerstoffs desselben Wasser bildete, welches damit verbunden blieb, oder das Alloxantin ist eine Verbindung von Alloxan mit Wasserstoff. Wenn man aber nicht diese Erscheinungen allein, sondern das Verhalten aller Producte ins Auge fasst, so lässt sich die letztere Ansicht kaum fest halten, so vieles Licht sie auch über andere organische Substanzen, wie z. B. über den Indigo, verbreiten würde, im Falle sie sich begründen liesse.

In allen diesen Verbindungen lässt sich nur eine einzige als unveränderlich verfolgen, und diess ist der hypothetische Körper, den man mit Harnstoff verbunden in der Harnsäure voraussetzen kann. Es ist diess die Verbindung C_8 N_4 O_4. Mit den nun beschriebenen Körpern steht dieselbe in folgendem Zusammenhange:

Die Harnsäure ist $C_8\ N_4\ O_4$ + + Harnstoff ($C_2\ N_4\ H_8\ O_2$).

Bei der Verwandlung der Harnsäure in Alloxan treten 2 Atome Sauerstoff an $C_8\ N_4\ O_4$ und die neue Oxydationsstufe vereinigt sich mit 4 At. Wasser oder dessen Elementen.

$$\left.\begin{matrix}C_8\ N_4\ O_4 \\ O_2\end{matrix}\right\} + 4H_2\ O = \text{Alloxan}\ C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}.$$

Bei der Umwandlung des Alloxans in Alloxantin wird die Hälfte des neu hinzugetretenen Sauerstoffs durch reducirende Mittel entzogen, das Alloxantin ist:

$$\left.\begin{matrix}C_8\ N_4\ O_4 \\ O\end{matrix}\right\} + 5H_2\ O = C_8\ N_4\ H_{10}\ O_{10}.$$

Durch fernere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Alloxantin wird diesem aller neu aufgenommene Sauerstoff entzogen; das dialursaure Ammoniak ist:

$$\left.\begin{matrix}C_8\ N_4\ O_4 \\ O_4\ H_8\end{matrix}\right\} + N_2\ H_6.$$

Ausdrücklich aber wird bemerkt, dass in den aufgestellten Formeln nicht alles Wasser in der Form von Wasser vorhanden gedacht werde; das Alloxantin z. B. verliert bei etwa + 300° über 15 Proc. Wasser, was ziemlich gut 3 Atomen entspricht, aber mehr lässt sich ohne Zersetzung nicht daraus entfernen; diese Formeln sind daher nur gewählt, um die Bildungsweisen entwickeln zu können. Vorläufig soll nur nachgewiesen werden, dass Alloxantin und Dialursäure keine Wasserstoffverbindungen sind, was namentlich aus dem Verhalten der schwefligen Säure zu Alloxan hervorzugehen scheint.

Die neue Säure, die hierbei entsteht, enthält im wasserhaltigen Zustande die Elemente von Alloxan, schwefliger Säure und Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_8\ N_4\ O_4 \\ O_2 \\ O_4\ H_8\end{matrix}\right\}\ \text{Alloxan} + 2S\ O_2 \\ N_2\quad H_6 = 1\ \text{Aeq. Ammoniak}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}= \text{Thionursäure} = \\ C_8\ N_6\ H_{14}\ O_{10} + 2SO_2 = \\ C_8\ N_6\ H_{10}\ O_8 + 2SO_2 + \\ + 2H_2\ O.\end{matrix}$$

Für sich bis zum Sieden erhitzt, zerfällt diese Säure in freie Schwefelsäure, in Wasser und in einen neuen Körper, das Uramil. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die Schwefelsäure erst in dem Moment der Zersetzung gebildet werde, dass also erst dann der Körper $C_8\ O_4\ N_4$ die aufgenommenen

Atome Sauerstoff verliere. Schmilzt man das Ammoniaksalz it Kalihydrat, so findet man in der Masse nachher nicht chwefelsäure, sondern schweflige Säure, und selenige Säure ird vom Ammoniaksalze zu Selen reducirt, zum Beweise, dass e schweflige Säure als solche, und nicht als Schwefelsäure rin vorhanden war.

Die Zersetzung der Thionursäure im Sieden beruht also rauf, dass die Reduction der Verbindung C_8 N_4 O_6 zu C_8 $_4$ O_4 in der höheren Temperatur und plötzlich vor sich geht, nd der reducirte Körper scheidet sich, in Verbindung mit Am- oniak und Wasser, als Uramil krystallinisch aus:

$$\left.\begin{array}{lll} _8\ N_4 & O_4 & \\ \ \ N_2 & & H_6 \text{ Ammoniak} \\ & O_2 & H_4 \text{ Wasser} \end{array}\right\} \text{Uramil} = C_8\ N_6\ H_{10}\ O_6.$$

Dieser Körper ist noch darum von grosser Merkwürdigkeit, eil er, wie man sieht, Harnsäure repräsentirt, worin der Harn- off durch Ammoniak und Wasser substituirt ist. Dieser An- cht entspricht sein ganzes Verhalten und namentlich bietet ine Zersetzungsweise mit concentrirter Salpetersäure eine ichtige Controle für diese Zusammensetzung dar. Er wird durch augenblicklich zersetzt, es entwickelt sich keine Koh- nsäure, sondern nur Stickoxydgas mit salpetriger Säure, und die lüssigkeit erstarrt zu einer Masse von reinem krystallinischen lloxan, gemengt mit einer Auflösung von salpetersaurem Am- oniak. Würde es gelingen, in dem Uramil das Ammoniak in yansaures Salz, nämlich in Harnstoff, zu verwandeln, so würde an künstlich Harnsäure hervorbringen können.

Wie man sieht, besitzen die beschriebenen Producte einen urchaus eigenthümlichen Charakter, sie sind mit keinen be- annten vollkommen vergleichbar, sie sind Typen einer beson- eren Classe, ausgezeichnet durch die mannigfaltigen Metamor- hosen, die sie besonders in Berührung mit Basen erleiden. Der Auseinandersetzung dieser Umwandlungen aber muss die Be- rachtung noch zweier anderer Zersetzungsproducte der Harn- äure vorangehen, die in dem Folgenden beschrieben werden ollen.

(Fortsetzung folgt.)

LXXII.

Ueber das wasserfreie kohlensaure Ammoniak.

Von

H. Rose *).

Unter den Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak kann nur die neutrale im wasserfreien Zustand erhalten werden. Man stellt sie dar, wie diess schon vor langer Zeit Gay-Lussac gezeigt hat, indem man trocknes Kohlensäuregas mit trocknem Ammoniakgas zusammenbringt, und in welchem Verhältniss diess auch geschieht, so verbinden sich immer 2 Vol. des letztern mit 1 Vol. des Kohlensäuregases. Die Verbindung geschieht nur langsam; das Product ist krystallinisch, besonders wenn es bei niedriger Temperatur bereitet worden ist. Wenn nicht jede Spur von Feuchtigkeit bei der Bereitung vermieden worden ist, so enthält das neutrale Salz eine Einmengung von anderthalbfach kohlensaurem Ammoniak.

In Wasser löst sich die neutrale Verbindung ohne Zersetzung auf; aber es ist unmöglich, sie auf irgend eine Weise aus ihrer Auflösung wieder im neutralen Zustande zu erhalten. Dahingegen kann sie, ohne sich in ihrer Zusammensetzung zu verändern, sublimirt werden. Bei ihrer Verflüchtigung verbreitet sie einen Geruch wie reines Ammoniak; dieser Geruch ist der Verbindung eigenthümlich und rührt nicht von einer Zersetzung her.

Die Auflösung des neutralen wasserfreien kohlensauren Ammoniaks unterscheidet sich von der der andern Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak dadurch, dass der Kohlensäuregehalt derselben vollständig durch Auflösungen von Baryterde- und Kalkerdesalzen gefällt wird, während diess bekanntlich erst bei einem Zusatze von Ammoniak der Fall ist, wenn das gewöhnliche Sesquicarbonat oder das Bicarbonat des Ammoniaks durch jene Salze zersetzt wird. Uebrigens wird sowohl der Ammoniak- als auch der Kohlensäuregehalt in diesem was-

*) Aus den Berichten der Berliner Akademie der Wissenschaften etc.

serfreien Salze durch dieselben Reagentien quantitativ abgeschieden, wie diess bei den Auflösungen der andern wasserhaltigen kohlensauren Ammoniaksalze der Fall ist. Es verhält sich also das wasserfreie kohlensaure Ammoniak in dieser Hinsicht anders als die andern beiden wasserfreien Ammoniaksalze, welche wir genau kennen, das wasserfreie schwefelsaure und das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak, deren Bestandtheile nicht durch dieselben Reagentien wie die der entsprechenden wasserhaltigen Salze abgeschieden werden können.

Die wichtigsten Unterschiede zwischen der wasserfreien neutralen und den wasserhaltigen sauren kohlensauren Ammoniakverbindungen rühren von dem Mangel an Wasser im ersteren Salze her. Wird dasselbe in der Kälte einer Atmosphäre von trocknem Chlorwasserstoffgas ausgesetzt, so findet keine Einwirkung statt; wird indessen die Verbindung an einer Stelle nur auf einen Augenblick erhitzt, so theilt sich die Erhitzung von selbst der ganzen Masse mit, und es bildet sich, natürlich ohne Wasserentwicklung, Chlorwasserstoff-Ammoniak. — Das gewöhnliche Sesquicarbonat des Ammoniaks wird schon in der Kälte unter Erwärmung und unter sichtlicher Abscheidung von Wasser durch trocknes Chlorwasserstoffgas in Chlorwasserstoff-Ammoniak verwandelt.

Durch trocknes Chlorgas wird die wasserfreie Verbindung langsam, ohne Bildung von Chlorstickstoff in Chlorwasserstoff-Ammoniak verwandelt, während beim Sesquicarbonat diess unter sichtlicher Absonderung von Wasser geschieht.

Trocknes schweflichtsaures Gas zersetzt das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak durch geringe Erhitzung vollständig in wasserfreies schweflichtsaures Ammoniak, welches sich als ein braungelbes Sublimat an die kälteren Stellen des Apparats ansetzt. Das Sesquicarbonat wird zum Theil ebenfalls durch trocknes schweflichtsaures Gas in wasserfreies braungelbes, zum Theil indessen in wasserhaltiges weisses schweflichtsaures Ammoniak verwandelt.

Durch trocknes Schwefelwasserstoffgas wird aus dem neutralen kohlensauren Ammoniak nur durch Erhitzung, ohne Absonderung von Wasser, Schwefelwasserstoff-Ammoniak gebildet. Das Sesquicarbonat widersteht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases mehr, und nur ein kleiner Theil zersetzt sich

beim Erhitzen, unter Absonderung von Wasser, in Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure zersetzen das wasserfreie kohlensaure Ammoniak und verwandeln es in wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, während die Kohlensäure ohne Brausen entweicht. — Werden hingegen die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf gepulvertes Sesquicarbonat von Ammoniak geleitet, so wird Kohlensäure unter Brausen entwickelt, selbst wenn das Salz durch eine Frostmischung kalt erhalten wird, und es bildet sich gewöhnliches wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak.

Bereitet man das wasserfreie kohlensaure Ammoniak durch unmittelbare Mengung von Ammoniak und Kohlensäuregas, so erhält man eine geringe Ausbeute, da beide Gasarten sich sehr langsam mit einander verbinden. Es ist indessen möglich, sich das neutrale Salz aus dem käuflichen anderthalbfach kohlensauren Ammoniak zu bereiten und dadurch grössere Mengen darzustellen.

LXXIII.

Ueber das Verhalten des Chlors zu Schwefelmetallen und über eine der schweflichten Säure entsprechende Chlorverbindung des Schwefels.

Von

H. Rose *).

Wenn man Zinnchlorid und Titanchlorid mit Chlorschwefel vermischt, so entstehen im Gemische in der Kälte Krystalle von gelber Farbe, welche im Sommer verschwinden.

Es ist unmöglich, diese Krystalle, auf diese Weise erzeugt, ganz rein zu erhalten, besonders da sie sorgfältig gegen den Zutritt der Luft geschützt werden müssen. Rein erhält man sie, wenn man trocknes Chlorgas über Zinnsulfid ($Sn\ S_2$) und Titansulfid ($Ti\ S_2$) leitet, wodurch diese Schwefelmetalle ganz vollständig in eine feste Masse verwandelt werden.

*) Aus den Berichten der Berliner Akademie der Wissenschaften etc

Leitet man Chlorgas auf Zinnsulfid, so zerfliest dasselbe uerst zu einer braungelben Flüssigkeit, welche durch mehr inzugeleitetes Chlorgas ganz zu gelben Krystallen erstarrt, ie man oft von der Grösse einiger Linien erhalten kann. n der Luft stossen diese Krystalle einen starken weissen ampf aus, stärker als Zinnchlorid allein. Sie ziehen leicht euchtigkeit an und zerfliessen. Mit Wasser geben sie eine ilchicht trübe Auflösung, welche Lackmuspapier röthet und nach iger Zeit anfängt nach schweflichter Säure zu riechen. Das ibe Ansehen der Flüssigkeit rührt von sich ausscheidendem hwefel her. Durch Schwefelwasserstoffgas wird aus der Aufsung gelbes Zinnsulfid ($Sn\ S_2$) ausgeschieden, und die vom ederschlage getrennte Flüssigkeit giebt mit Chlorbaryum einen Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

Wird die trübe Auflösung der gelben Krystalle mit einer uflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht n dicker käsiger Niederschlag von Chlorsilber, der indessen ich einiger Zeit anfängt sich zu bräunen und endlich, besonrs leicht durchs Erhitzen, schwarz wird, doch nicht ganz ollkommen, weil er mit einer grossen Menge von weissem hlorsilber gemengt ist.

Diese Versuche zeigen, dass in den Krystallen das Zinn s Zinnchlorid enthalten ist, und dass der Schwefel mit Chlor u einem Chlorschwefel verbunden ist, welcher bei seiner Zertzung durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure, in Schwefeliure und in unterschweflichte Säure zerfällt, welche durch rnere Einwirkung des Wassers auf die bekannte Weise in chwefel und in schweflichte Säure zersetzt wird.

Leitet man Chlorgas über schwarzes Zinnsulfuret ($Sn\ S$), zerfliesst auch dieses im Anfange zu einer braunen Flüssigeit, aus welcher sich durch fernere Behandlung mit Chlorgas ie gelben Krystalle absetzen. Während aber bei der Behandng des Zinnsulfids ($Sn\ S_2$) dasselbe sich vollständig in diese rystalle verwandelt, so bleibt nach Behandlung des Zinnsulfuets mit Chlorgas eine farblose Flüssigkeit über den Krystallen chwimmen, welche durch fernere Behandlung mit Chlorgas nicht eränderl wird. Diese ist reines Zinnchlorid, $Sn\ Cl_2$. Dieser ersuch zeigt, dass in den gelben Krystallen das Zinn mit dem

Schwefel noch in demselben Verhältniss enthalten ist, wie im Zinnsulfid, $Sn\,S_2$.

Werden die gelben Krystalle in verdünnte Salpetersäure gebracht, so lösen sie sich vollständig unter Entwicklung pomeranzengelber Dämpfe von salpetrichter Säure auf, ohne dass sich Zinnoxyd ausscheidet. Die Auflösung enthält ausser Chlorwasserstoffsäure noch Schwefelsäure. Durch rauchende Salpetersäure verwandelt sich die Substanz in eine dicke weisse Masse, die sich in Wasser ohne Abscheidung von Zinnoxyd vollständig auflöst.

Die Resultate mehrerer Analysen stimmen darin überein, dass die gelben Krystalle aus 1 Atom Zinn, 12 Atomen Chlor und 2 Atomen Schwefel bestehen. Da das Zinn als Zinnchlorid, $Sn\,Cl_2$, darin enthalten ist, so ist der Schwefel mit 8 Atomen Chlor zu einem der schweflichten Säure analog zusammengesetzten Schwefelchlorid $S\,Cl_2$ verbunden, das in isolirter Form nicht dargestellt werden kann. Die Zusammensetzung der gelben Krystalle entspricht also der chemischen Formel $Sn\,Cl_2 + 2\,S\,Cl_2$.

Die wichtigste Eigenschaft dieses neuen Schwefelchlorids ist die, bei einer Behandlung mit Wasser nicht Chlorwasserstoffsäure und schweflichte Säure zu bilden, sondern durch dasselbe in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zu zerfallen.

Mit trocknem Ammoniakgas bilden die gelben Krystalle eine gelbbraune Masse, welche, mit Wasser behandelt, Zinnoxyd vollständig, mit Schwefel gemengt, ungelöst zurücklässt, und schwefelsaures, unterschweflichtsaures und Chlorwasserstoff-Ammoniak auflöst.

Leitet man Chlorgas über Titansulfid ($Ti\,S_2$), so zerfliesst dasselbe zuerst zu einer gelben Flüssigkeit, welche durch mehr hinzugeleitetes Chlorgas zu einem festen hellgelben Körper erstarrt, der indessen keine krystallinische Structur hat. An der Luft stösst er einen starken weissen Dampf aus, zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus derselben an und zerfliesst. Mit Wasser behandelt, zerfällt er in Titansäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und unterschweflichte Säure. Gegen Salpetersäure verhält er sich ähnlich wie die Zinnverbindung; er wird unter Entwickelung pomeranzengelber Dämpfe ganz von ihr aufgelöst, ohne dass sich Titansäure abscheidet.

Bei den Analysen zeigte sich der gelbe Körper bei verıchiedenen Bereitungen verschieden zusammengesetzt. Er beıteht aus Titanchlorid Ti Cl_2 und Schwefelchlorid S Cl_2, aber ın bedeutender Theil von letzterem kann sich aus ihm, aber ıicht unzersetzt, durch gelindes Erwärmen verflüchtigen, ohne ıass er flüchtig wird.

Wird Chlorgas über Schwefelantimon (Sb S_3) geleitet, so ırird dasselbe in der Kälte im festen oder auch im gepulverten ıustande nicht angegriffen. Wird indessen dasselbe an irgend ıner Stelle nur höchst gelinde erhitzt, so fängt das Chlor an ıgleich einzuwirken und verwandelt das Schwefelantimon zuıst in eine braune Flüssigkeit, welche durch fernere Einwirıng des Chlors zu einer fast pulverförmigen beinahe ganz ıeissen Masse sich umändert. Wird diese etwas stärker erıtzt, so schmilzt sie und zersetzt sich endlich vollkommen in ıntimonchlorür (Sb Cl_3), Chlorschwefel und Chlor. Es ist ıher schwer, oder unmöglich, die Verbindung von Antimonıd Schwefelchlorid ganz frei von eingemengtem Antimonchloır zu erhalten. Die Analyse zeigte indessen, dass die Zuımmensetzung der weissen Masse durch die chemische Formel ı Cl_5 + 3S Cl_2 ausgedrückt werden könne.

Kein Schwefelmetall wird so leicht vom Chlorgas wie das ıhwefelarsenik (As S_3) angegriffen. In ganzen Stücken der ıinwirkung jenes Gases ausgesetzt, zerfliesst es nach kurzer ıeit zu einer braunen Flüssigkeit, welche indessen durch mehr ınzugeleitetes Chlorgas sich nicht weiter verändert. Sie entılt nicht das Schwefelchlorid S Cl_2, sondern ihre Verbindung ınn durch die chemische Formel As Cl_3 + 3S Cl versinnlicht ıerden.

Wird Schwefelselen der Einwirkung des Chlorgases ausısetzt, so bildet sich Selenchlorid (Se Cl_2), gemengt mit ılorschwefel, der durch eine sehr gelinde Hitze vollständig ım Selenchlorid abgetrieben werden kann, so dass dieses ganz ın zurückbleibt.

Man könnte vielleicht glauben, dass die beschriebenen ırbindungen eines neuen Schwefelchlorids (S Cl_2) mit Chlorıtallen wie wahre Chlorsalze (analog den Sauerstoff- und ı Schwefelsalzen) betrachtet werden könnten, da es einleuchıd ist, dass das Schwefelchlorid offenbar weit besser mit

Chlormetallen Chlorsalze bilden könnte, als die Chloride des Quecksilbers, des Goldes, des Plaltins und ähnlicher Metalle mit denselben, welche Verbindungen v. Bonsdorff als wahre Chlorsalze betrachtet. Man muss indessen diese Ansicht sogleich aufgeben, wenn man bedenkt, dass das Schwefelchlorid $S\,Cl_2$ sich nur mit solchen Chlormetallen verbinden kann, deren entsprechend zusammengesetzte Oxyde Säuren bilden, wie die dem Zinnoxyd, der Titansäure und der Antimonsäure analogen Chloride. Mit Chlormetallen, deren entsprechend zusammengesetzte Oxyde starke Basen bilden, wie die Chlorverbindungen des Bleies, des Silbers, des Kupfers, des Mangans, des Nickels etc. kann das Schwefelchlorid sich nicht verbinden, wenigstens kann es in Verbindung mit diesen Chlormetallen nicht dargestellt werden, wenn man die entsprechenden Schwefelverbindungen mit Chlorgas behandelt. Schwefelblei, Schwefelkupfer und die Schwefelverbindungen der übrigen so eben erwähnten Metalle werden durch Chlorgas in der Kälte gar nicht zersetzt, und bei anhaltender Hitze äusserst langsam und unvollständig, und dann bildet sich Chlormetall, das zurückbleibt, und Chlorschwefel, der abdestillirt, während Zinn- und Titansulfid, so wie die Schwefelverbindungen des Arseniks in der Kälte schon vollständig zersetzt werden, und Schwefelantimon schon bei einer äusserst geringen Hitze.

Die Verbindungen des Schwefelchlorids mit flüchtigen Chlormetallen können, wenn man sie oxydirten Verbindungen analog betrachten will, am füglichsten mit den Doppelsäuren verglichen werden, welche die, jenen flüchtigen Chlormetallen analoge Oxyde mit stärkeren Säuren bilden. Es ist bekannt, dass Zinnoxyd, Titansäure und Antimonsäure mit stärkeren Säuren Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen bilden, die zum Theil im Wasser unlöslich sind.

Das Schwefelchlorid $S\,Cl_2$ hat in seinen Eigenschaften sehr viel Aehnlichkeit mit dem Chlorschwefel, welcher durch unmittelbare Behandlung von Schwefel mit Chlor entsteht. In den meisten Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, dass bei der Zersetzung des Chlorschwefels Chlorwasserstoffsäure und unterschweflichte Säure entstehe, während sich Schwefel ausscheide, und dass die unterschweflichte Säure darauf in Schwefel und in schweflichte Säure zerfalle. Aber schon vor län-

gerer Zeit gaben **Buchholz** und **Berthollet** an, dass unter den Zersetzungsproducten des Chlorschwefels durch Wasser sich auch Schwefelsäure fände. In der That zeigt sich diese Säure immer, wenn Chlorschwefel, von welcher Zusammensetzung er auch sein mag, durch Wasser zersetzt wird. Der Chlorschwefel zerfällt also durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure, in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure, und wenn diese sich ferner in schweflichte Säure und in Schwefel zersetzt, so scheidet sich mit letzterem noch der Schwefel aus, welchen der Chlorschwefel aufgelöst enthält.

Aber dieselben Eigenschaften, in Chlorwasserstoffsäure, in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure durch Wasser zu zerfallen, besitzt auch das Schwefelchlorid $S\,Cl_2$ in seiner Verbindung mit Zinn-, Titan- und Antimonchlorid. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Chlorschwefel, wie er durch Einwirkung des Chlors auf Schwefel entsteht, dieses Schwefelchlorid enthält. Aber nur in Verbindung mit den höchsten Chloriden einiger Metalle kann der Schwefel so viel Chlor aufnehmen, um das der schweflichten Säure entsprechende Chlorid $S\,Cl_2$ zu bilden. Wahrscheinlich kann dieses Schwefelchlorid im reinen Zustand nicht existiren, sondern nur in Verbindung mit jenen Chloriden oder mit Schwefel, den es in allen Verhältnissen aufzulösen vermag.

Von allen Auflösungen des Schwefels im Schwefelchlorid scheint die die grösste Beständigkeit zu haben, in welcher Schwefel und Chlor zu gleichen Atomen $(S + Cl)$ verbunden sind, und welche von einem Chlorschwefel, der noch mehr Schwefel enthält, abdestillirt werden kann. Dieses Destillat ist wenigstens der einzige Chlorschwefel, der immer von gleicher Zusammensetzung ist. Nimmt man an, dass dieser Chlorschwefel eine bestimmte chemische Verbindung sei, so wäre nach obiger Ansicht die chemische Formel für dieselbe nicht $S\,Cl$, sondern $S\,Cl_2 + 3S$.

Es gelingt nicht, oder wenigstens vielleicht nur zufällig, eine beständige Verbindung von Chlor und Schwefel durch unmittelbare Einwirkung beider auf einander zu erhalten, die der Formel $S + Cl$ entspräche. Ein solcher Chlorschwefel kann indessen, wie schon oben angeführt wurde, mit Arsenikchlorür, $As\,Cl_3$, verbunden erhalten werden. Nimmt man an, dass auch

dieser Chlorschwefel eine bestimmte chemische Verbindung sei, so wäre die chemische Formel für denselben $S\,Cl_2 + S$, und für die oben erwähnte Verbindung von demselben mit Arsenikchlorür $2\,As\,Cl_3 + 3\,(S\,Cl_2 + S)$. — Offenbar giebt das Schwefelarsenik mit dem Chlor aus dem Grunde nicht analoge Verbindungen wie Schwefelzinn, Schwefeltitan und Schwefelantimon, weil das Schwefelchlorid $S\,Cl_2$ sich nur mit den höchsten Chlorverbindungen von Metallen zu verbinden scheint. Vom Arsenik existirt indessen keine der Arseniksäure analoge Chlorverbindung $As\,Cl_5$.

Das Schwefelchlorid $S\,Cl_2$ ist der schweflichten Säure analog zusammengesetzt. Mit der schweflichten Säure in den gewöhnlichen schweflichtsauren Salzen hat es zwar keine Analogie, wohl aber mit der schweflichten Säure, welche im wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak enthalten ist. Bekanntlich zerfällt auch diese wie das Schwefelchlorid bei der Behandlung mit Wasser in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure.

Herr Forchhammer (*Comptes rendus* der Pariser Akademie, 2tes Semester 1837, S. 395) hat zu beweisen gesucht, dass das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak aus gewöhnlichem wasserhaltigem schwefelsaurem Ammoniak und einem Schwefelamid bestände, das bei einer Behandlung mit Wasser basisch unterschweflichtsaures Ammoniak bilde. Er behauptet ferner, dass beide sich unabhängig von einander, ersteres mit weisser, letzteres mit oraniengelber Farbe absetzten und dass die Auflösung alkalisch reagire. Nach ihm bilden sich aus 2 Atomen des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks 1 Atom wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak und 1 Atom Schwefelamid, $2\,(NH_3 + \ddot{S}) = (NH_3\,\dddot{S} + \dot{H}) + NH_2\,S$.

Wenn indessen bei der Verbindung des Ammoniak- und schweflichtsauren Gases Feuchtigkeit vermieden wird, so ist es unmöglich, die Entstehung eines weissen Körpers zu bemerken; es bildet sich nur eine gelbe Substanz, die wegen ihrer krystallinischen Structur eine bestimmte Zusammensetzung haben muss. Die Existenz von einem Amid in der Verbindung ist aber um so weniger anzunehmen, als es möglich ist, die schweflichte Säure des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks auf Kali überzutragen, in welcher Verbindung mit Kali sie noch unter gewissen Umständen ihre von gewöhnlicher schweflichter

Säure verschiedene Eigenschaft, in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zu zerfallen, beibehalten kann.

Nach neueren Untersuchungen verbindet sich ferner die gasförmige schweflichte Säure mit dem Ammoniakgase nur zu gleichen Volumen, so dass die Verbindung wie zweifach schweflichtsaures Ammoniak anzusehen ist, welches, wenn man in demselben ein Schwefelamid annehmen wollte, nicht wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak, sondern nur Schwefelsäurehydrat enthalten kann, denn $\text{N H}_3 + 2\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{S}}\,\dot{\text{H}} + \text{N H}_2\ \text{S}$. Eine solche Verbindung kann indessen bei der Auflösung in Wasser nicht alkalisch reagiren, was auch nicht der Fall ist.

Die grosse Analogie endlich, welche zwischen der schweflichten Säure im wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak und dem ihm entsprechenden Schwefelchlorid stattfindet, muss noch mehr dazu beitragen, das hypothetische Amid des Herrn Forchhammer nicht anzunehmen.

LXXIV.

Ueber das hystatische und haplotype Eisenerz.

Von

F. v. Kobell *).

Das Titaneisen von Tvedestrand in Norwegen hat Breithaupt als eine eigene Species unter dem Namen *hystatisches Eisenerz* aufgestellt. Er giebt folgende physikalische Charakteristik an: Halbmetallischer Glanz. Farbe dunkel eisenschwarz. Strich schwarz. Stammform: Rhomboëder von 86° 10′. Spaltbar basisch, zuweilen in schalige Zusammensetzung übergehend, auch primitiv rhomboëdrisch, undeutlich und schwierig zu erhalten. Bruch muschlig — uneben. Härte 8 (nach Mohs's Scala 5). Spec. Gewicht = 5,0. Stark magnetisch.

Dieses Eisenerz besteht nach einer ältern Analyse von H. Rose aus: Titansäure 48,95, Eisenoxydul 51,05. Mosander hat wahrscheinlich das nämliche analysirt und gefunden:

*) Aus den gelehrten Anzeigen, herausgegeben von Mitgliedern der königl. Bairischen Akademie der Wissenschaften 1838, No. 85.

Titansäure 24,19, Eisenoxyd 53,01, Eisenoxydul 19,91, Kieselerde 1,17, Talkerde 0,68 und Kalkerde 0,33.

Mit dieser Species vereinigt Breithaupt den Eisenglanz aus der Schweiz, welcher unter dem Namen *Eisenrose* bekannt ist.

Da ich überzeugt bin, dass man bei Verbindungen, wie die des Titaneisens, ohne Beihülfe der Chemie mit Sicherheit eine Species kaum zu bestimmen im Stande ist, indem diese Verbindungen alle isomorph und überhaupt physikalisch sehr ähnlich sind, und da von der Schweizer Eisenrose bis jetzt noch keine Analyse vorhanden war, so unternahm ich eine solche und befolgte dabei die Methode, welche ich zuerst bei der Analyse des Menakans von Egersund anwendete.

Das Mineral wurde sehr fein zu Pulver zerrieben und in einem Kolben in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung erfolgte bis auf Ausscheidung einer geringen Menge eines weissen flockigen Pulvers vollkommen. Die Flüssigkeit wurde etwas eingedampft, dann mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt, wobei keine Fällung stattfand, und mit kohlensaurem Kalke, Eisenoxyd und Titansäure gefällt. a. Der Niederschlag wurde mit ausgekochtem Wasser unter den gehörigen Cautelen ausgewaschen und filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von Chlorkalk versetzt, eingedampft und dann filtrirt. Der Rückstand auf dem Filtrum wurde mit Salzsäure aufgelöst und das Eisenoxyd mit Aetzammoniak gefällt, geglüht, gewogen und als Oxydul berechnet. Es zeigte sich manganfrei und auch die Filtrate gaben mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine Spur von Mangan an.

Der Niederschlag a. wurde in Salzsäure aufgelöst und durch die Auflösung Schwefelwasserstoff geleitet. Nachdem sich der Schwefel abgesetzt hatte, wurde er filtrirt und verbrannt, wobei etwas kieselerdehaltige Titansäure zurückblieb (von 30 Gran 1 Gran). Die Flüssigkeit wurde gekocht, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff roch, und dann mit kohlensaurem Kalk die Titansäure gefällt, ausgewaschen, in Salzsäure aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt. Das Letztere geschah zweimal, um keinen Kalk im Niederschlage zu erhalten. Die Titansäure enthielt eine Spur von Eisenoxyd.

Ein besonderer Versuch zeigte die Abwesenheit von Thonerde, Talk- und Kalkerde.

Auf diese Weise wurden für 100 Thle. erhalten:

Titansäure	12,67
Eisenoxydul	4,84
Eisenoxyd	82,49
	100,00.

Wenn man aber die etwas Kieselerde enthaltende Titansäure, welche sich gleich Anfangs ausschied und beim Verbrennen des Schwefels erhalten wurde, als von Einmengung herrührend abzieht, so ist die Zusammensetzung:

Titansäure	9,66	„	3,83
Eisenoxydul	5,01	„	1,14.
Eisenoxyd	85,33		
	100,00.		

Man sieht hieraus, dass dieses Mineral eine ganz andere Verbindung ist, als das Titaneisen von Tvedestrand. Man hat angenommen, dass $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$ und $\overline{Fe}$ isomorph und vicarirend seien und dass sich damit erkläre, warum sie in so sehr verschiedenen, scheinbar ganz gesetzlosen Verhältnissen mit einander vorkommen. Auch ist das Verhältniss von $\dot{Fe}$ und $\ddot{Ti}$ im Titaneisen von Arendal, im Ilmenit, Menakan und Titaneisen von Aschaffenburg nahezu der Formel $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$ entsprechend. Im Kibdelophon dagegen ist, ungeachtet des Isomorphismus, das Verhältniss von Titansäure und Eisenoxydul nahezu der Formel $\dot{Fe}_2\,\ddot{Ti}_3$ entsprechend, und in der Eisenrose scheint, wenn man die gegebene Correction zulässig findet, ein ähnliches Verhältniss zu bestehen. Wie dieses mit dem Isomorphismus von Rotheisenerz zusammenhängt, ist zur Zeit nicht erklärt; so viel ist aber gewiss, dass die sogenannte Eisenrose ein von den bekannten Arten von Titaneisen specifisch verschiedenes Mineral ist, indem es sich von den einen durch die Mischung, von andern, wie vom Trappischen Eisenerz, durch die Krystallisation unterscheidet.

Will man daher dieses Mineral nicht mit dem Rotheisenerz vereinigen, was wohl die meisten Mineralogen des schwarzen Strichpulvers wegen anstössig finden würden, so muss es als eine eigene Species aufgestellt werden. Vorläufig schlage

ich dafür den Namen *Basanomelan* vor, welcher sich auf den Strich, als das am leichtesten auffindbare Unterscheidungs-Kennzeichen vom Rotheisenerz, bezieht. (Von βάσανος Probierstein und μέλας schwarz).

Im Zusammenhang damit habe ich auch das haplotype Eisenerz Breithaupt's untersucht, welches mit Rutil deutlich verwachsen und oft innig gemengt vorkommt. Ich fand es zusammengesetzt aus:

Titansäure	10,0
Eisenoxyd	88,5
Manganoxydul mit einer Spur von Eisenoxydul	1,5
	100,0.

Die Analyse wurde wie die des vorhergehenden Minerals ausgeführt. Der erste Rückstand von Titansäure, beim Verbrennen des Schwefels erhalten, wog für 30 Gran — 2 Gran, also 6,66 pr. Ct. Die aus der Auflösung gefällte Titansäure wog 1 Gran, also 3,33 pr. Ct. Sieht man die zuerst ausgeschiedene Titansäure als von eingemengtem Rutil herrührend an, so wird die Zusammensetzung für 100 Theile:

Titansäure	3,57
Manganoxydul mit Spuren von Eisenoxydul	1,61
Eisenoxyd	94,82
	100,00.

Diese Mischung, die Abwesenheit des Eisenoxyduls und die physikalische Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Eisenglanz, bis auf etwas dunklere Strichfarbe, machen es wahrscheinlich, dass dieses Mineral nur eine Varietät des Rotheisenerzes sei.

LXXV.

Ueber den Titangehalt des Achmits.

Von

F. v. Kobell.

Die Titansäure kann in einer Verbindung leicht entdeckt werden, wenn sie in grösserer Quantität enthalten ist, in sehr

geringen Quantitäten dagegen ist sie leicht zu übersehen. Nach der Methode, welche ich für die Analyse der Titaneisenerze vorgeschlagen und befolgt habe, können auch geringe Mengen noch quantitativ richtig bestimmt werden, und davon habe ich mich neuerdings bei einigen analytischen Versuchen überzeugt, welche ich mit dem Achmit angestellt habe. Dieses Mineral enthält 3,25 p.C. Titansäure, welche von Berzelius nicht angegeben wird. Sie blieb theils beim Auflösen der Kieselerde in Kalilauge zurük, theils fand ich sie in dem (thonerdefreien) Eisenoxyd, welches ich, wie bei den vorigen Analysen angegeben, behandelte. Ich bemerke nebenher, dass der Achmit einen grossen Theil des Eisens als Oxydul enthält, wenn man ihn mit kohlensaurem Kali aufschliesst und die saure Auflösung mit kohlensaurem Kalk fällt *). — Uebrigens hat aller Achmit, welchen ich kenne, auf dem Bruche ein so verwittertes Ansehen, dass es zweifelhaft ist, ob die bekannten Krystalle noch ihre normale Mischung besitzen. —

LXXVI.

Analyse des Basaltes von Grosswallstadt bei Aschaffenburg.

Vom

Freiherrn E. v. Bibra.

Dieser Basalt kommt bei dem bezeichneten Orte unweit Aschaffenburg vor. Er wird von buntem Sandsteine bedeckt, welchen letztern an einigen Stellen Gänge von Thoneisenstein durchsetzen, welche bergmännisch abgebaut werden. Nach dem Urtheile der dortigen Bergleute hat der Basalt den Sandstein kegelförmig durchbrochen. Ich habe im vorigen Herbste mit H. Dr. Scherer jene Grube besucht, und wir fanden an einer Stelle, wo der Sandstein vom Basalte berührt wird, sehr schöne säulenförmige Absonderungen des ersteren. Etwa 3/4 Stunde von der Grube scheint, so viel sich aus den Durchschnitten entnehmen lässt, welche durch Steinbrecharbeit zum Behufe des Strassenbaues entstanden sind, der Basalt mehr die Form eines liegenden Stabes zu bilden. Dieser Basalt ist sehr fest, von unebenem Bruche, grauschwarz und enthält Krystalle von Augit

*) Vergl. m. Abhandlung üb. den Arfvedsonit. D. J. Bd. XIII. S. 3.

und Hornblende nebst Zeolith. Sein spec. Gewicht betrug 2,840. Als 2,000 Grm. des Gesteins im Platintiegel geglüht wurden, verlor es 0,070 an Gewicht. Das hierzu angewendete Stück, welches gröblich gepulvert worden war, lag fast drei Monate, nachdem es aus der Grube genommen worden war, in der Nähe eines geheizten Stubenofens. Nach mehrtägigem Stehen nach dem Glühen konnte nur eine höchst unbedeutende Gewichtszunahme bemerkt werden, daher der Glühverlust als Wasser in Rechnung gebracht wurde. Die vorher graue Farbe des Steinpulvers wurde durch das Glühen ins Röthliche verändert. Durch das Löthrohr wurden kleine Splitter dieses Basaltes mit Leichtigkeit zu einem schwarzen glänzenden Korne geschmolzen. Im Borax wurden kleine Stückchen nicht merklich angegriffen, das Pulver des Gesteins aber gab mit Borax eine gelbe Perle, welche nach dem Erkalten heller, fast farblos wurde. Mit dem Magnete konnte nichts ausgezogen werden.

Klaproth hat in Scherer's *allgemeinem Journ. f. Chemie*, 1801. B. VII. H. 38. p. 144, eine Analyse des Basaltes von Hasenberg, unweit Libochowitz, bekannt gemacht, und an demselben Orte geschieht auch p. 151 einer Analyse eines Basaltes Erwähnung von Bergmann. Klaproth und Bergmann fanden:

	Klaproth:	Bergmann:
Kieselerde	44,50	50
Alaunerde	16,75	15
Eisenoxyd	20,00	25
Kalkerde	9,50	8
Bittersalzerde	2,25	2
Braunsteinoxyd	0,12	—
Natron	2,60	—
Wasser	2,00	—
	97,72	100.

C. G. Gmelin fand in Basalten von vier verschiedenen Fundorten, von Stetten im Hegau, von Hohenstoffeln im Hegau, von Sternberg bei Urach und in der Gegend von Wetzlar:

Kieselerde
Titansäure
Thonerde
Eisenoxydoxydul
Eisenoxyd

Manganoxyd
Kalkerde
Strontianerde
Talkerde
Natron
Kali
Wasser.

Die Titansäure ward blos in dem Basalte aus der Gegend n Wetzlar, die Strontianerde blos in jenem von Stetten gefunden.

A. Löwe hat den Basalt von Wickerstein bei Querbach Niederschlesien untersucht und nach der in Pogg. *Annal.* B. XXVIII. p. 151 bekannt gemachten Analyse gefunden:

Kieselerde	41,18
Thonerde	17,39
Eisenoxydoxydul	5,15
Eisenoxydul	8,18
Kalkerde	11,82
Natron	6,18
Talkerde	6,43
Kali	0,63
Wasser	2,70
	99,66.

Nebst den eben angegebenen Analysen von C. G. Gmelin d Klaproth führt Löwe auch noch eine Analyse von M. ennedy an, welcher Salzsäure im Basalte von Staffa ge-nden hat.

Meyer fand in einem Basalte ohne angegebenen Fundort *'ur Mineralogie*, 1794, B. I. pag. 334.):

Kieselerde	50
Bittererde	2 1/12
Alaunerde	14 7/12
Kalkerde	8 4/12
Eisenoxyd	25.

Ich habe bei der Analyse des Basaltes von Grosswallstadt f die von den verschiedenen Chemikern in demselben gefun-sen Bestandtheile besondere Rücksicht genommen und eben meine Aufmerksamkeit auf Auffindung von Chrom gewendet, elches nach Walchner's *Handbuch der Geognosie*, pag. 3, fast nie fehlen soll. Indem ich aber den jetzt allgemein lichen Gang zur Untersuchung gemengter Mineralien ein-hlug, nämlich die Trennung derselben durch Säure in zwei

welche gelblich gefärbt war. Da die Kieselerde, welche am Ende ähnlicher Analysen als Verunreinigung fast immer hält, sich zuweilen eben so verhält, habe ich die 0,003 als solche in Rechnung gebracht, und diess um so mehr, mir frische aus dem Rutil von Aschaffenburg von H. Dr. Sc rer ausgeschiedene Titansäure zu Gebote stand, mit der Gegenproben anstellen konnte und mich durch dieselben ü zeugt glaubte, in der fraglichen Substanz keine Titansäure mir zu haben.

Der in Säuren lösliche Theil des Basaltes von Grossw stadt enthält also als Ganzes berechnet:

Kieselerde	0,2995
Thonerde	0,1385
Eisenoxydoxydul	0,2716
Kalkerde	0,1149
Talkerde	0,0515
Kali	0,0153
Natron	0,0634
Wasser	0,0453
	1,0000.

Der in Säuren unlösliche Theil:

Kieselerde	0,4406
Thonerde	0,2344
Eisenoxydoxydul	0,1898
Kalkerde	0,0923
Talkerde	0,0429
	1,0000.

Als Ganzes berechnet wurde aber erhalten:

Kieselerde	0,3250
Thonerde	0,1575
Eisenoxydoxydul	0,2500
Kalkerde	0,1082
Talkerde	0,0489
Kali	0,0111
Natron	0,0490
Wasser	0,0350
Verlust	0,0153
	1,0000.

In 100 Theilen haben sich ergeben als löslich in S = 0,771315, als unlöslich = 0,213345 und Verlust = 0,015

ren. Ich erhielt durch das Glühen des mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällten Eisens 0,419 einer Oxydationsstufe, welche ich für Eisenoxydoxydul angesehen und als solches berechnet habe. Es war dieses Oxyd schwarz, fast gänzlich vom Magnete anziehbar und verhielt sich nach der Digestion mit Königswasser als reines Eisenoxyd. Ich erhielt bei dem in Säuren nicht löslichen Theile genau denselben Körper, und erhielt ihn auch, wenn ich der Flüssigkeit, vor der Behandlung mit bernsteinsaurem Ammoniak, einige Salpetersäure zusetzte. Ich habe auch bei dem in Säuren unlöslichen Theile das erhaltene Eisen als Oxydoxydul berechnet.

Die Kalkerde wurde aus der rückständigen Flüssigkeit mit kleesaurem Ammoniak gefällt und nach dem Glühen erhalten 0,279 kohlensaure Kalkerde, = 0,177 reine Kalkerde. Die Talkerde und die Alkalien wurden auf die bekannte Art getrennt, nach welcher zuletzt das Kali als Kaliumplatinchlorid, das Natron aus dem Verluste und die Talkerde als schwefelsaure bestimmt wird. Es ward so erhalten: 0,02218 Kali, 0,09803 Natron und 0,07942 Talkerde.

Der in Säuren nicht lösliche Theil ward nicht geglüht und gewogen, sondern, nachdem er lufttrocken war, mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons geschmolzen und seine Bestandtheile auf dieselbe Art wie bei dem in Säuren löslichen Theile ausgeschieden. Es wurde so erhalten 0,185 Kieselerde, 0,100 Thonerde, 0,081 Eisenoxydoxydul, 0,03940 Kalkerde, 0,01829 Talkerde. Bei der Trennung der Thonerde vom Eisenoxyde fand ich jedesmal das Eisenoxyd mit einem kleinen Antheile einer Substanz verunreinigt, welche als schwache Trübung über dem mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällten Eisen auftrat, wenn dasselbe längere Zeit stehen blieb. Ward das gefällte Eisen sogleich filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Kali gekocht, wurde derselbe Körper erhalten, eben so, wenn das Eisen mit Schwefelwasserstoffammoniak als Schwefeleisen gefällt, mit Säure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt wurde. Ich hielt diesen Körper anfänglich für Manganoxyd, später für Titansäure. Es wurde stets nur die Menge von 0,003—0,004 Grm. erhalten, wodurch eine Untersuchung sehr erschwert wurde. Die Substanz war in Säuren gänzlich unauflöslich, gab aber vor dem Löthrohre mit Borax und kohlensaurem Natron eine Probe,

Talkerde
und Alkali, sehr geringe Spur.

Um diese Bestandtheile quantitativ zu scheiden, wurden 1,000 Grm. des Gesteins möglichst fein gepulvert und mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons im Platintiegel anderthalb Stunden geschmolzen, sodann mit Wasser und so viel Chlorwasserstoffsäure behandelt, als zur Lösung und Sättigung des Natrons nöthig war. Die Lösung zeigte einige Flocken von Kieselerde, war aber im Uebrigen vollkommen gelungen. Nachdem die Kieselerde durch Abdampfen, Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure und Wiederauflösen in Wasser abgeschieden worden war, wurde ihr Gewicht mit 0,848 bestimmt.

Thonerde und Eisenoxyd, durch Kali getrennt, betrugen 0,051 Thonerde und 0,021 Eisenxyd. Die Kalkerde, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, betrug nach dem Glühen 0,011 kohlensauren Kalk, welches 0,00619 reiner Kalkerde entspricht. Die mit phosphorsaurem Natron erhaltene phosphorsaure Talkerde wog 0,041, entsprechend 0,01503 reiner Talkerde.

Es wurde hierauf eine frische Menge der Substanz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Alkali, von dem sich in der qualitativen Analyse Spuren gezeigt hatten, abzuscheiden. Allein es gelang nicht, eine wägbare Menge zu erhalten. Ich glaube indessen mit Bestimmtheit, Spuren desselben im Sandsteine aufgefunden zu haben. Es wäre demnach bei der Analyse der säulenförmigen Absonderung des bunten Sandsteins von Grosswallstadt erhalten worden:

Kieselerde	0,8480
Thonerde	0,0510
Eisenoxyd	0,0210
Kalkerde	0,00619
Talkerde	0,01503
Wasser	0,0510
Spur von Alkali und Verlust	0,00778
	1,00000.

LXXVIII.

Ueber die schwarze Farbe der Glasmaler und deren Haltbarkeit.

Vom

Freiherrn E. v. Bibra.

Es ist vielfach erörtert worden, dass die Glasmalerei der tern und der neuern Zeit hauptsächlich in zwei Methoden zerllt. Bei der einen malte man auf eine Tafel von ungefärbm Glase; man belegte die Rückseite des Glases mit farbigen lüssen und brachte die Schatten und Umrisse auf der dem Beshauer zugekehrten Seite an. Bei der andern, die zu grösrn Arbeiten angewendet wurde, wurden farbige Hüttengläser ebraucht, welche, in passende Formen zerschnitten und mit lei verbunden, ebenfalls auf der innern Seite mit Umriss und chatten versehen wurden. Die schwarze Farbe, welche bei iden Methoden gebraucht wurde, haftet bald mehr, bald weger fest auf dem Glase, so dass sie bei einigen schon mit dem ingernagel abzunehmen ist, während sie bei andern der Feile id dem Stahlstifte widersteht. Dieses Festhalten so wie die blöslichkeit ist durchaus nicht von dem Alter der Gemälde edingt und man trifft solche aus sehr alter Zeit, bei denen die arbe sehr gut hält, während sie bei andern, viel später gealten, leicht abgeht. — Ich habe mich seit mehrern Jahren it dem Technischen der Glasmalerei beschäftigt, und da ich ugleich eine nicht ganz unbedeutende Anzahl älterer und neueer Glasmalereien besitze, habe ich einige Versuche angestellt ber das Verhalten der mechanisch nicht abzulösenden schwaren Glasfarbe gegen einige Säuren und Alkalien, so wie über ie Ursache ihrer Unhaltbarkeit bei mehreren Gemälden.

Verhalten der mechanisch nicht abzulösenden schwarzen Farbe gegen Säuren und Alkalien.

Die zu diesen Versuchen angewandten Gläser waren meist ruchstücke, welche beim Ausbessern der Gemälde erhalten wuren. Ich habe sie nach dem Alter gereiht, welches entweder ach den darauf befindlichen Jahrzahlen oder vermittelst jener lülfsmittel bestimmt wurde, mit welchen man gewöhnlich Ge-

mälde ohne Jahrzahl in Bezug auf ihr Alter abschätzt, die in's Antiquarische gehören und für deren nähere Bezeichnung mithin hier nicht der Ort ist. — Die Proben wurden in der Art vorgenommen, dass die vermittelst einer Bürste und warmen Wassers gereinigten Glasstücke in ein passendes Gefäss von Glas oder Porcellan gebracht, der Einwirkung der flüssigen Agentien durch drei Tage bei gewöhnlicher Stubenwärme ausgesetzt, nach Verlauf dieser Zeit herausgenommen, wieder mit Wasser abgespült und vermittelst eines Stahlstiftes auf ihre Haltbarkeit geprüft wurden. Bei Anwendung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas wurden die Proben in einer mit Wasser abgesperrten Glasglocke aufgehängt und so durch acht Tage mit dem feuchten Gase in Berührung gelassen. Die Grösse der angewendeten Glasstückchen betrug durchschnittlich einen Quadratzoll. Es waren folgende:

No. 1) Bruchstück eines Gemäldes aus dem Ende des 14. oder Anfang des 15. Jahrhunderts. Die schwarze Farbe auf hellblauem Glase aufgetragen.

No. 2) Beiläufig aus der Mitte des 15. Jahrhunderts, auf blauem Glase.

No. 3) Aus derselben Zeit, aber von einem andern Gemälde, auf weissem Glase.

No. 4) Mit der Jahrzahl 1503, ebenfalls auf weissem Glase.

No. 5) Ebenfalls Anfang des 16. Jahrhunderts, auf blauem Glase.

No. 6) Mit der Jahrzahl 1538, auf violettem Glase.

No. 7) Von einem Gemälde von Christoph Mauerer, Ende des 16. Jahrhunderts, auf rothem Ueberfangglase.

No. 8) Von einem andern Gemälde desselben Meisters, auf blauem Glase.

No. 9) Mit der Jahrzahl 1672, auf weissem Glase.

No. 10) Mit der Jahrzahl 1826, auf mit Chlorsilber vom Maler selbst gelb gefärbtem Glase.

No. 11) Mit der Jahrzahl 1830, auf rothem Ueberfangglase.

Als Agentien auf die Haltbarkeit der Farbe wurden gebraucht: Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kleesäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, Blausäure (nach der preussischen Pharmacopöe bereitet), gasförmige Kohlensäure,

chwefelwasserstoffgas, Aetzammoniak, Aetzkali, kohlensaures ali, kohlensaures Natron *).

Als die Gläser, wie oben bemerkt, aus der Probeflüssigkeit enommen waren, zeigten sie folgendes Verhalten:

Chlorwasserstoffsäure.

lasprobe No. 1) Die schwarze Farbe hatte sich fast gänzlich abgelöst; was nicht gelöst war, liess sich leicht mit dem Fingernagel abnehmen.

o. 2) Das ganze in die Säure gelegte Glasstückchen hatte sich schon in 24 Stunden vollkommen gelöst und blos Kieselerde in feinen Blättchen zurückgelassen, welche sich mit dem Glasstabe leicht zu Pulver zerreiben liessen.

o. 3) Die schwarze Farbe war sehr angegriffen und liess sich überall leicht ablösen.

o. 4) Verhielt sich eben so.

o. 5) Die Farbe haftete etwas fester als bei der vorigen Probe, doch war sie stark angegriffen.

o. 6) Theilweise war die Farbe so ziemlich erhalten, löste sich aber an manchen Stellen auch wieder leicht ab.

o. 7) Die Farbe war stark angegriffen und liess sich überall leicht abnehmen.

o. 8) Verhielt sich eben so.

o. 9) Die schwarze Farbe hatte sich gänzlich gelöst.

o. 10—11) Verhielten sich gleich. Die Farbe war angegriffen und löste sich mit dem Stahlstifte leicht ab.

Schwefelsäure.

Die Farbe haftete bei allen Gläsern fest, mit Ausnahme von o. 2 und 5, bei welchen Proben sie schwach angegriffen erschien. ei No. 2 war die Oberfläche des Glases selbst etwas zerstört.

Salpetersäure.

No. 1) War gar nicht angegriffen.

No. 2) Das Glas hatte sich theilweise gelöst, die beiden Seiten und Bruchflächen waren gallertartig und entfärbt; blos die Mitte des Glases hatte noch schwache bläuliche Farbe.

No. 3) War gar nicht angegriffen.

No. 4) Die Farbe war, jedoch fast unmerklich, angegriffen.

*) Die Säuren so wie die alkalischen und Salzlösungen wuren möglichst concentrirt angewendet. —

No. 5) Die Farbe war angegriffen, jedoch bedeutend weniger als bei der mit Chlorwasserstoffsäure behandelten Probe.

No. 6) War gar nicht angegriffen.

No. 7 u. 8) Ebenfalls durchaus unverändert.

No. 9) Die Farbe angegriffen, jedoch in geringem Grade.

No. 10 u. 11) Waren gar nicht angegriffen.

Kleesäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, Blausäure, kohlensaures und Schwefelwasserstoffgas, Aetzkali und Ammoniak, kohlensaures Kali und Natron hatten bei keinem der Gläser die schwarze Farbe angegriffen, nur war bei der Anwendung von kohlensaurem Kali die Oberfläche des Glases No. 2 und mithin auch die Farbe etwas angegriffen. —

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass die schwarze bei der Glasmalerei gebrauchte Farbe, wenn sie auch äusserlichen Eindrücken sehr gut zu widerstehen vermag, dennoch bei allen den zu Proben angewendeten Gläsern der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure durchaus nicht zu widerstehen vermochte; dass Salpetersäure ebenfalls auf manche Farbe einen verderblichen Einfluss äussert, dass aber die andern Agentien auf die Farbe durchaus keine Einwirkung ausüben, mit Ausnahme der No. 2, welche durch Schwefelsäure und kohlensaures Kali etwas angegriffen wurde. Es trug bei dieser Probe aber offenbar mehr die leichte Zersetzbarkeit des Glases selbst die Schuld der Reaction, als die schwarze Farbe. Es scheint sich auch ferner zu ergeben, dass das Alter auf die grössere oder geringere Haltbarkeit der Farbe wenigen Einfluss hat.

Ueber die Ursache des Nichtfesthaltens der schwarzen Farbe bei manchen Gemälden, bei welchen dieselbe mechanisch abzunehmen ist.

Die schwarze Farbe wird, wenn sie aufgemalt werden soll, mit Terpentinöl angerieben, bis sie den gehörigen Grad von Feinheit erreicht hat. Sodann setzt man der Farbe etwas verharztes Terpentinöl zu, welches bewirkt, dass dieselbe besser auf dem Glase haftet, weil sie klebriger wird, während, wenn man mit reinem Terpentinöl malt, der folgende Pinselstrich häufig den vorhergehenden aufhebt. Man vermengt die Farbe auch wohl mit Lavendelöl, welches aber im Ganzen ziemlich unwesentlich ist. Die Glasmaler nannten dieses verharzte Terpentinöl, Dicköl oder Zachöl und hatten, nebenbei gesagt, sehr lang-

wierige Bereitungsarten desselben, indem sie Terpentinöl Monate lang in offenen Gefässen hinstellten und zuweilen durch Sonnen- oder Ofenwärme den Process der Verharzung zu befördern suchten, welcher bekanntlich durch Sauerstoffaufnahme aus der atmosphärischen Luft stattfindet. Das Product dieser langwierigen Arbeit ist aber stets mit Staub verunreinigt, welchen der Glasmaler besonders fürchten muss. Da das käufliche Terpentinöl aber stets einen mehr oder minder grossen Theil dieses Harzes schon gebildet enthält, gelangt man in ein paar Stunden zu demselben Resultate, wenn man käufliches Terpentinöl mit Wasser destillirt, wobei das Harz des Oeles, welches ich der Kürze halber ebenfalls Dicköl nennen will, in der Retorte zurückbleibt, und je nachdem man die Operation früher oder später unterbricht, dick- oder dünnflüssiger erhalten werden kann. Dabei ist das so erhaltene Dicköl sets staubfrei und man erhält in der Vorlage reines Terpentinöl. So gute Dienste nun das Dicköl beim Malen leistet, indem es eine kräftige und kecke Pinselführung sehr erleichtert, so schädlich wird es, wenn es in zu grosser Menge angewendet wird. Es brennt sich nämlich sodann die Farbe sehr unvollkommen oder gar nicht ein. Man bringt es durch einige Uebung leicht so weit, das richtige Verhältniss in der Mengung der beiden Oele zu treffen, und man kann versichert sein, dass sich die Farbe gut einbrennt, wenn einige Viertelstunden nach dem Malen dieselbe vollkommen trocken erscheint und nirgends mehr Fettglanz zeigt. Ich bin überzeugt, dass das Nichtfesthalten der Farbe bei alten Gemälden keinen andern Grund hat, als dass die alten Künstler theilweise ebenfalls zu viel Dicköl angewendet haben, und diess hauptsächlich aus dem Grunde, weil man gerade bei sehr keck behandelten älteren Gemälden diesen Uebelstand häufiger antrifft als bei solchen, bei welchen eine vorsichtigere, oder wenn man will, ängstlichere Behandlung stattfand. Es haben, was historisch erwiesen ist, viele Künstler sich mit der Glasmalerei beschäftigt, welche alsdann die gemalten Scheiben nicht selbst einbrannten, sondern selbige den Glasern zum Einbrennen übergaben, welche letztere mit dem Technischen der Glasmalerei wohl vertraut und zugleich mit den eigentlichen Glasmalern zünftig waren, wie aus alten Zunftbüchern wohl ersehen werden kann. Da nun den Malern, welche sich nur theilweise mit der Glasmalerei be-

schäftigten, die technischen Vortheile dieser Kunst wohl nicht so bekannt waren, lässt sich wohl vermuthen, dass sie sich leichter verführen liessen, mehr Dicköl anzuwenden, um kräftiger arbeiten zu können. Dazu kommt noch, dass durch längeres Stehen an der Luft so wie durch öfteres Umarbeiten mit dem Spatel die Farbe leicht klebriger wird als für das Einbrennen dienlich, hat man auch am Anfange nicht zu viel Dicköl angewendet. Was aber der Grund dieses Nichtfesthaltens der schwarzen Farbe, wenn sie mit zu vielem Dicköl versetzt ist, oder einen Ausweg dasselbe zu vermeiden betrifft, so weiss man, wie ich glaube, weder den ersteren, noch ein sicheres Auskunftsmittel, diesem Missstande auszuweichen. Ob neuere Künstler die Probe gemacht haben, mit Wasser zu malen, in welchem arabisches Gummi aufgelöst worden, weiss ich nicht, unter denen meiner Bekanntschaft war diess wenigstens nicht der Fall, aber einige kleine Proben, welche ich mit Gummiwasser angestellt habe, fielen ziemlich gut aus. Die Alten trugen theilweise auch mit Gummiwasser auf, und es gelingt vielleicht neueren Künstlern ebenfalls, sich desselben mit Vortheil zu bedienen. —

In Bezug auf das besprochene eigenthümliche Verhalten des Dicköls aber lag es sehr nahe, zu vermuthen, dass die Kohle desselben reducirend auf das die schwarze Farbe basirende Metalloxyd einwirke. — Es ist überflüssig, über die Bestandtheile der schwarzen Farbe ausführlich zu sprechen, da dieser Punct in ältern und neuern Schriften zur Genüge erörtert worden ist und beinahe jedes schwarz- oder dunkelgefärbte feuerbeständige Metalloxyd, mit dem gehörigen Flusse versetzt, hierzu gute Dienste leistet. Die alten Glasmaler wendeten meist Eisenhammerschlag an, welcher fein zerrieben und zuweilen noch mit Eisenoxyd versetzt wurde, um der Farbe einen bräunlichen Ton zu geben. Nur selten wurde Kupfer- oder Kobaltoxyd angewendet. Von den 11 Gemälden, deren Bruchstücke ich auf die Haltbarkeit der schwarzen Farbe prüfte, fand ich bei 9 derselben dieselbe aus Eisen, 1 aus Kupfer und 1 aus Kobalt bestehend, bei welcher letzten Probe sich aber auch noch ein bedeutender Antheil Eisen und starke Spur von Mangan zeigte. Diese Metalloxyde aber konnten, wie bemerkt, durch die Kohle des Dicköls reducirt und hierdurch untauglich gemacht werden, auf dem Glase

gehörig fest zu schmelzen. Es enthält zwar das reine Terpentinöl ebenfalls 0,87 Kohle, allein da es als solches flüchtig ist, entweicht es beim Anwärmen der Scheiben; das Dicköl aber bleibt zurück, wird durch die gesteigerte Hitze zerstört und es kommen mithin Kohle und Metalloxyd in Berührung. Um mich zu überzeugen, wurden mit einem Grm. der schwarzen Farbe 0,08 Lampenruss (so ziemlich das gleiche Volumen) möglichst gut gemengt, mit Terpentinöl angerieben, auf eine Glastafel aufgestrichen und in einer Muffel den Hitzegraden ausgesetzt, bei welchen man die Glasfarben einzubrennen pflegt und welches die ersten Grade der Rothglühhitze sind.

Nach dem Erkalten zeigte sich aber die Farbe sehr gut eingeschmolzen. Es ward der Versuch mit einer doppelten Menge Kohle wiederholt und bei einem dritten Versuche noch so viel Dicköl zugesetzt, als man anwenden darf, ohne dem Einbrennen hinderlich zu sein. Allein auch bei diesen beiden Versuchen war das Aufschmelzen sehr gut von Statten gegangen. Ich bemerke hierbei, dass die öfter wiederholten Versuche auf Tafeln von 6'' Länge und 4'' Breite in gusseisernen Muffeln von 18'' Länge und 9'' Breite angestellt wurden und dass die Tafeln so langsam angewärmt und überhaupt gerade so verfahren wurde, wie es beim Einbrennen der Glasgemälde selbst geschieht. Es kann also die Anwesenheit von Kohle nicht sein, welche das Einbrennen verhindert. Ich habe erwähnt, dass diese Proben auf grössern Glasstücken und bei langsamem Anwärmen vorgenommen wurden, weil ich öfters die Erfahrung gemacht, dass kleine Proben, welche in einem geneigten hessischen Tiegel gebrannt wurden, sich gut einschmolzen, wenn schnelles Feuer gegeben wurde, waren sie auch mit sehr vielem Dicköl versetzt. Ich weiss diess eben so wenig zu erklären, denn stärkere Hitze ist die Ursache nicht, was daraus erhellt, dass jene schwarzen Farben, welche mit zu vielem Dicköl behandelt worden sind und welche sich im gewöhnlichen Feuer nicht eingeschmolzen haben, sich auch dann nicht mehr einschmelzen, wenn sie zum zweitenmale einem viel heftigeren Feuer ausgesetzt werden. Es ist diess derselbe Fall bei den alten Scheiben, bei welchen die schwarze Farbe nicht gut haftet, und vielleicht ein Beweis mehr für die oben aufgestellte Behauptung, dass die Unhaltbarkeit derselben von zu häufiger

Anwendung des Dicköls herrühre. Denn hat man beim Einbrennen der gemalten Scheiben wirklich zu schwaches Feuer gegeben, so brennen sich jene Gläser, welche in Bezug auf die Oelmischung richtig behandelt worden sind, beim zweiten Feuer jedesmal sehr gut ein. —

Die farbigen Flüsse, z. B. des Kobalts, Mangans, Kupfers, dürfen mit vielem Dicköl behandelt werden und brennen sich doch sehr gut auf. Derselbe Fall findet bei der gelben Farbe statt, welche aus Chlorsilber besteht, das mit 2 — 3 Volumen geglühtem Eisenoxyd gemengt auf die Scheiben aufgetragen wird. Ich übergehe verschiedene andere Versuche, die ich angestellt habe, um der mehrbesprochenen Eigenthümlichkeit des Dicköls auf die Spur zu kommen, so wie solche mit verschiedenen fetten Oelen, da alle entweder widersprechende oder doch wenigstens durchaus keine entscheidenden Resultate gaben.

Bereitung einer guten schwarzen Glasfarbe.

Ich habe schon im Vorstehenden bemerkt, dass es überflüssig ist, über die Bestandtheile der schwarzen Farbe Näheres zu sagen, da vielfache und gute Bereitungsarten derselben in allgemein bekannten Werken angegeben sind; wie z. B. in Kunkel und Le Vieil. Von den Neuern hat unter andern Schmithals sehr vorzügliche Vorschriften zur Bereitung derselben geben. Wenn ich daher schliesslich meine Bereitungsweise der schwarzen Farbe beifüge, geschieht es eines Theils hauptsächlich desswegen, weil die vorstehenden Versuche des Vermengens mit Kohle mit der so gefertigten Farbe angestellt wurden, und dann weil ich die Bemerkung zu machen geglaubt habe, dass diese Farbe, so wie überhaupt die auf Kupferoxyd basirte, sich mit mehr Dicköl vermengen lässt als jene, denen Eisenoxydul oder Oxyd zur Grundlage dient. Meine schwarze Farbe besteht aus zwei Gewichtstheilen des durch Ausglühen des salpetersauren Kupfers bereiteten Kupferoxyds und aus einem Theile Fluss, bestehend aus gleichen Theilen krystallisirtem Borax, Mennige und gepulvertem Glase.

Es ist gleichgültig, welche Glassorte angewendet wird; ich habe stets Bruchstücke von Kolben und Retorten genommen,

welche von Säuren wenig oder gar nicht angegriffen wurden, oder Glas von der königlichen Hütte zu Schleichach, welches von ausgezeichneter Härte und Güte ist. Nimmt man statt des Glaspulvers Quarz oder reine Kieselerde, so muss etwas Mennige zugesetzt werden. Die drei Bestandtheile des Flusses werden, nach dem Mengen, im Windofen etwa eine oder anderthalb Stunden gut in einem hessischen Tiegel geschmolzen, dann in Wasser ausgegossen, gepulvert und im angegebenen Verhältnisse mit dem Oxyd gemengt. Die auf diese Weise bereitete Farbe kann, wie schon gesagt, mit ziemlich viel Dicköl gemengt werden und brennt sich dennoch leicht und dauerhaft ein. Wünscht man ihr einen bräunlichen Ton zu geben, wie man ihn bei den älteren Glasbildern antrifft, so darf man dieselbe nur mit etwas Eisenoxyd oder Braunstein versetzen, welches mit gleichen Theilen des oben angegebenen Flusses gemengt ist.

Schlussbemerkung.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen,

1) Dass Chlorwasserstoffsäure die mechanisch nicht abzulösende schwarze Farbe stets zerstört.

2) Dass Salpetersäure auf dieselbe seltener und geringere Einwirkung hat.

3) Dass sonst kräftig wirkende Säuren und Alkalien ohne Einwirkung auf dieselbe sind.

4) Dass die Ursache des Nichtfesthaltens der Farbe bei manchen Gläsern weder vom Alter noch von zu schwachem Feuer herrührt und

5) Dass zu grosser Zusatz von verharztem Terpentinöl die Schuld hiervon trägt.

LXXIX.

Ueber verschiedene gefärbte, in Säuren gänzlich lösliche Gläser und über Kupferrubin.

Vom

Freiherrn E. v. Bibra.

Bei den Versuchen, welche ich über das Verhalten der schwarzen Glasfarbe gegen verschiedene Agentien anstellte,

fiel mir besonders die leichte Auflöslichkeit eines Glases welches dort mit No. 2. bezeichnet wurde, und ich besc es zu analysiren. Es war von einem Glasbilde genom welches in der Mitte des 15ten Jahrhunderts gefertigt s und als Kirchenfenster gedient hatte, war hellblau gefärbt trübe, wie fast alle Gläser, welche so lange Zeit den Ein kungen der Atmosphäre ausgesetzt sind. Als ein Stück von 2,580 Grm. im Platintiegel mässig geglüht wurde, v es 0,015 an Gewicht, = 0,0058 p. C., das Glas war dem Erkalten mit einem mehlartigen Staube bedeckt, we sich unter dem Mikroskope als eine Menge kleiner Schüpp zu erkennen gab. Wurde das Glas nur durch eine Stunde in Wasser gekocht, so liefen die frischen Bruchflä mit bunten Farben an, und das Wasser zeigte alkalische R tion. Die Dicke des Glases betrug etwas über 1,5''', sein s Gewicht 2,678. Es löste sich, ohne gepulvert worden sein, während 24 Stunden in Chlorwasserstoffsäure, mit Zurü lassung kleiner, vollkommen weisser Schüppchen, welche mit dem Glasstabe sehr leicht zu Pulver zerreiben liessen; oben stehende Säure war klar, und gelb gefärbt. Beim anfä lichen Einwirken der Säure auf das Glas waren kleine demselben aufsteigende Gasbläschen zu bemerken, welche ringer Menge halber nicht näher untersucht werden kon welche aber wahrscheinlich Kohlensäure waren. Nach ku Zeit hörte diese Gasentwicklung auf. Die saure Flüssig ward zur Trockne verdampft, mit Chlorwasserstoffsäure befe tet, und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen. Die rückbleibende Kieselerde ward sehr gut ausgewaschen, da im Glase zu vermuthen stand, das Chlorblei aber im Wa wasser sich lösen musste. Die erhaltene Kieselerde war vollkommen rein. Es wurde hierauf Schwefelwasserstof durch die saure Flüssigkeit geleitet (und hierdurch eine br Färbung erhalten), welcher sich in einiger Zeit als schwa spärlicher Niederschlag absetzte. Die durch das Filter diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit gab nach mässi Erwärmen keine Spur von Arsen. Als der erhaltene Nie schlag mit Salpetersäure behandelt wurde, zeigte sich et Schwefel, der mit demselben zugleich niedergefallen war. wurde durch Digestion mit der Säure dieser Niederschlag, w

Schwefelblei war, in schwefelsaures Blei verwandelt. Bei päteru Wiederholung dieser Versuche zeigte es sich, dass Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas aus der sau- uflösung blos aus Schwefelblei bestand, und keins der an- durch diess Reagens fällbaren Oxyde enthielt. Die vom efelblei abfiltrirte Lösung wurde mit einem geringen Ueber- s von Ammoniak und dann sogleich mit Schwefelwasser- nmoniak versetzt. Es fiel ein voluminöser schwarzgrüner rschlag. Als sich die Flüssigkeit entfärbt hatte, wurde rch's Filter von derselben getrennt, die Flüssigkeit bei gestellt und der gewaschene Niederschlag in Königs- er gelöst. Ammoniak zeigte Eisen und Thonerde in der ng, es zeigte sich aber keine rothe Färbung, welche auf lt bezogen werden konnte. Da indessen die blaue Färbung Glases doch wahrscheinlich durch dieses Oxyd bewirkt en war, wurde ein anderer Theil der Flüssigkeit mit Kali ndelt, dem entstandenen Niederschlage noch mehr Kali setzt und derselbe gekocht, um die Thonerde aufzulösen. usgewaschene Niederschlag ward mit Chlorwasserstoffsäure t, mit Ammoniak neutralisirt und das Eisen durch bern- aures Ammoniak gefällt, abfiltrirt und das Filtrat mit efelwasserstoffammoniak behandelt. Der erhaltene spärliche erschlag, mit Salpetersäure gelöst und zur Trockne ver- ft, gab, mit Borax und Phosphorsalz behandelt, vor dem ohre Kobaltreaction. Es zeigte sich hierbei eine Spur von gan, indem die Probe im Oxydationsfeuer violetter, im Re- onsfeuer hingegen heller blau wurde. Auch war dieser Schwefalwasserstoffammoniak erhaltene Niederschlag nicht eisenfrei, was die Reaction mit Cyaneisenkalium und efelblausäure zeigte. —

Es konnte durch Schwefelwasserstoffammoniak keine wei- Spur eines Metelloxydes in der Flüssigkeit entdeckt wer- Es wurde also die Flüssigkeit, aus welcher zuerst Thon- Eisen und Kobaltoxyd abgesondert worden war, gelind rmt und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es schied einiger Schwefel ab, welcher abfiltrirt wurde. Bei einem le der Flüssigkeit überzeugte ich mich durch Ammoniak kleesaures Ammoniak von der Anwesenheit ziemlich vie- Kalkerde; die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüs-

sigkeit gab mit phosphorsaurem Natron die Gegenwart Talkerde kund. Baryt und Strontianerde konnten in der F sigkeit nicht gefunden werden. Es zeigte sich die Abwes heit dieser Erden sowohl durch Kieselfluorwasserstoffsäure, auch indem die Kalkerde und Talkerde dem Verfahren un worfen wurden, welches man anwendet, wenn sie quanti von Baryt und Strontianerde getrennt werden sollen, näm durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, Lösung Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure, Behandlung mit Alk etc. Als aber ein anderer Theil der Flüssigkeit mit kohlens rem Ammoniak behandelt und das Filtrat mittelst Platinchl geprüft wurde, zeigten sich neben der Talkerde auch Kali Natron. Es waren also durch die qualitative Analyse Glase gefunden worden:

Kieselerde
Thonerde
Kalkerde
Talkerde
Kali
Natron
Blei
Eisen
Kobalt und Spur von Mangan.

Quantitative Analyse.

Es wurden bei der quantitativen Analyse 5,084 Grm. blos in gröbliches Pulver gebrachten Glases in Chlorwas stoffsäure bei gelinder Digestionswärme aufgelöst. Nach gen Stunden hatte sich die Substanz bis auf ein weisses ver gelöst, welches sich als reine, blos mit etwas Chlo gemengte Kieselerde schon bei der qualitativen Analyse er sen hatte. Es ward auf die Entwicklung der äusserst w gen Gasbläschen weiter keine Rücksicht genommen, da ihr geringe Menge eine nähere Prüfung unmöglich machte. halte sie aber für Kohlensäure. Die Kieselerde wurde au gewöhnliche Art abgeschieden und das anhängende Chlo durch sorgfältiges Waschen mit dem Filtrate derselben v nigt. Sie wog nach dem Glühen 2,759. Es wurde Schwefelwasserstoffgas durch die saure Flüssigkeit geleitet,

ts mehr fiel, der Niederschlag sammt dem Filter mit rau-
nder Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft, ge-
it und gewogen, wobei 0,050 schwefelsaures Blei erhalten
de, entsprechend 0,036 Bleioxyd. Hierauf ward die Flüs-
eit mit Schwefelwasserstoffammoniak behandelt; der filtrirte
gut gewaschene Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, der
paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, aufgelöst und
überschüssigem Ammoniak behandelt. Der in Chlorwasser-
säure gelöste und mit Kalilauge gekochte Niederschlag gab
der geeigneten Behandlung mit Säure und kohlensaurem
noniak 0,060 Thonerde. Das wieder gelöste, mit Ammo-
neutralisirte und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällte
noxyd betrug 0,050 Grm. Die vom bernsteinsauren Ei-
xyd abfiltrirte Flüssigkeit ward mit jener vermischt, die
st mit Schwefelwasserstoffammoniak behandelt worden war,
so wie jene, aus welcher Thonerde und Eisenoxyd mit
noniak gefällt worden und welche man aus der sauren
ösung der Schwefelmetalle erhalten hatte. In dem Gemenge
er Flüssigkeiten waren nun noch enthalten Kobaltoxyd, Kalk
Talkerde, sowie Kali und Natron. Das Kobalt wurde durch
vefelwasserstoffammoniak gefällt; das Schwefelkobalt unter
gehörigen Vorsichtsmaassregeln mit Königswasser gelöst
mit heisser Kalilauge gefällt. Es wurde so erhalten 0,044
ltoxyd. Hiervon wurden 0,031 durch Wasserstoffgas re-
rt und 0,025 regulinisches Kobalt erhalten, welches
177 entspricht. Ich wurde hierdurch veranlasst, die ur-
nglich erhaltene Menge von 0,044 als ziemlich richtig
nehmen. Indessen waren durch das Löthrohr immer noch
en von Mangan wahrzunehmen. Durch längeres Stehen
gelindes Erwärmen ward die nun noch Kalk-, Thonerde-
alkalienhaltige Flüssigkeit vom Schwefelwasserstoffe befreit,
kohlensaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt und durch
en erhalten 0,761 kohlensauerer Kalk, entsprechend 0,9913
erde. Die Alkalien und die Talkerde wurden auf die be-
te Art getrennt, bei welcher man durch wiederholtes Ab-
fen, Glühen, Wägen, Behandeln mit Schwefelsäure, koh-
ueres Ammoniak, essigsauren Baryt etc. zuletzt die
erde als schwefelsaure, das Kali als Kaliumplatinchlorid
das Natron aus dem Verluste erhält.

Es wurde so erhalten und berechnet: Talkerde 0,12143, Kali 0,68633, Natron 0,19184.

In 1,000 Theilen wäre also in diesem Glase enthalten:

Kieselerde	0,5440
Kalkerde	0,1949
Talkerde	0,02388
Thonerde	0,0110
Kali	0,13499
Natron	0,03773
Eisenoxyd	0,0090
Bleioxyd	0,0070
Kobaltoxyd mit Spur v. Mangan	0,0080
Wasser	0,0058
Verlust	0,0237
	1,00000.

Ich habe den Glühverlust als Wasser berechnet, denn es ist bekannt, dass mehrere Gläser, besonders solche, welche viel Kalk und Kali enthalten, an der Oberfläche Wasser aufnehmen und dann beim Erhitzen ganz dieselben Erscheinungen zeigen, welche bei dem in Rede stehenden Glase bemerkt wurden. Es wird nämlich die Oberfläche mit kleinen mehlartigen Schüppchen bedeckt, welche dem Glase seine Durchsichtigkeit vollkommen rauben. Es scheint hier bei dem Glase, welches an der Oberfläche Wasser aufgenommen hat, derselbe Process durch die Wärme vorzugehen, den manche Salze durch Verwitterung erleiden, indem sie ihr Krystallwasser verlieren und in Pulver zerfallen. Ich habe verschiedene alte Gläser auf ihren Wassergehalt untersucht und gefunden, dass jene, welche an der Oberfläche trübe waren, sich beim Glühen fast alle mit diesen mikroskopischen Schüppchen bedeckten; ihr Wassergehalt stieg aber nur bis zu 0,01. Andere Gläser, sowohl alte als neue, erlitten durch das Glühen durchaus gar keinen Verlust; indessen fand ich bei keinem der Gläser, zeigten sie auch gleichwohl verhältnissmässig bedeutenden Wassergehalt, die leichte Auflöslichkeit in Säuren, wie bei dem analysirten, ausser nur bei denen, die von demselben Bilde genommen waren. Es scheint, dass der ziemlich bedeutende Gehalt an Basen, vereint mit dessen Alter und der langen Einwirkung aller atmosphärischen Einflüsse, diese Wirkung hervorgebracht haben. —

Ich habe noch ein rothes Ueberfangglas und ein violettes,

die ganze Masse gefärbtes Glas von demselben Gemälde sucht und in beiden, bei äusserlich gleichem Verhalten lem blauen Glase, ebenfalls bedeutende Mengen von Basen fast dieselbe Zusammensetzung gefunden. Die Analyse ge- auf demselben Wege wie bei der vorstehenden Analyse, mit dem Unterschiede, dass die Gläser anfänglich durch tion mit Salpetersäure aufgeschlossen und dass zur Ab- lung von Mangan und Kupferoxyd die geeigneten Wege schlagen wurden. Ich erhielt so

	beim rothen Glase:	beim violetten:
Kieselerde	0,5310	0,5640
Kalkerde	0,2136	0,2134
Talkerde	0,0185	0,0120
Thonerde	0,0100	0,0090
Kali	0,1493	0,1204
Natron	0,0275	0,0218
Eisenoxyd	0,0210	0,0290
Manganoxyd		Spur beim Eisenoxyd.
Bleioxyd	0,0070	0,0080
Wasser	0,0040	0,0050
Verlust	0,0181	0,0174
	1,0000	1,0000.

Es scheint fast, als seien alle diese Gläser in derselben und mit denselben Sätzen gefertigt worden und man nur das färbende Metalloxyd den übrigens gleichen Sätzen ügt, um die gewünschte Farbe zu erhalten. Die nicht bedeutenden Abänderungen lassen sich leicht durch Ver- igung der Alkalien erklären, da vielleicht ein oder der Satz längere Zeit dem Feuer ausgesetzt war. Die igkeit der sogenannten fixen Alkalien bei nur einiger- en bedeutenden Temperaturen ist allgemein bekannt. — Es bei der Analyse des rothen Glases sogleich in die Augen dass das dasselbe eigentlich färbende Metall, das Kupfer, Allein obgleich ich von dessen Anwesenheit im Glase ugt war, konnte ich doch bei der angewendeten Menge r Analyse bestimmten Substanz, 1,800 Grm., nicht die ste Spur davon entdecken. Nachdem die Kieselerde ab- eden war, wurde bei der qualitativen Untersuchung felwasserstoff durch die saure Lösung geleitet und der ne Niederschlag in Salpetersäure gelöst. Er verhielt

sich aber als Blei und es konnte kein Kupfer in der Lösung aufgefunden werden. Kali und Ammoniak gaben der Flüssigkeit nicht die geringste auf diess Metall bezügliche Färbung. Blankes Eisen, in die Lösung gebracht, zeigte nicht den mindesten Kupferbeschlag, und als das Blei in schwefelsaures verwandelt und abgeschieden worden war, konnte in der rückständigen Flüssigkeit nicht die mindeste Spur des gesuchten Metalles gefunden werden. Ich untersuchte hierauf 7 verschiedene Sorten von rothem Ueberfangglase, aus älterer und neuerer Zeit, allein nur bei einem konnte ich vermittelst blanken Eisens höchst unbedeutenden Kupferbeschlag erhalten. Diess war ein Glas aus neuerer Zeit. Hatten die Gläser kein Blei, was bei mehreren der Fall war, wurde durch Schwefelwasserstoffgas weder Fällung noch Trübung erhalten, oder nur ausgeschiedener Schwefel, da sie alle ziemlich eisenhaltig waren. Es war diess auch der Fall, wenn die Lösungen schwach sauer und möglichst concentrirt angewendet wurden. Als ich aber grössere Mengen der Substanz anwendete, fand ich bei allen Proben deutliche Spuren von Kupfer. Bei zweien der Gläser stand mir nicht so viel Material zu Gebot, bei den andern aber zeigte sich das Kupfer, als 10—12 Grm. angewendet wurden. Diese Versuche werden durch jene, jüngst in diesen Blättern bekannt gemachten von H. Reinsch bestätigt, welche die Grenzen der Reaction vermittelst Schwefelwasserstoff darthun, und die äusserst geringe Menge des Kupfers geht auch daraus hervor, dass bei gleicher Concentration und Ansäuerung von Kupfer keine Spur, wohl aber Blei fiel, welches letztere Metall schwerer fällbar als Kupfer ist. —

Man hat aber, nimmt man zur Analyse auch ziemlich bedeutende Gewichtsmengen, doch stets nur sehr wenig von der eigentlichen gefärbten, kupferhaltigen Substanz, da die gefärbte Schicht oft kaum Papierdicke, bei den Ueberfanggläsern auf dem Glase beträgt. Sehr gut kann man sich übrigens von der Anwesenheit des Kupfers in diesen Gläsern überzeugen, wenn man dieselben in Kohlenpulver eingepackt glüht. Man erhält alsdann das Kupfer in einer deutlichen metallischen Schicht, und man kann es durch einige Uebung leicht dahin bringen, das Glas stets mit vollkommen metallischem Kupferglanze und undurchsichtig zu erhalten, so wie es durch längeres Glühen dahin zu

ingen ist, dass blos eine theilweise Reduction stattfindet und s Glas im durchgelassenen Lichte roth, im zurückgeworfenen it Kupferglanz erscheint. Es wäre von diesem Verfahren elleicht bei der Fertigung von Hohlgläsern eine Anwendung machen; auf jeden Fall aber ist dieser Versuch ein aberliger Beweis, dass durch die Masse des Glases sehr leicht d schnell eine Reduction stattfinden kann und dass das sonannte Anlaufen von Gold und Kupferrubin keinen andern und hat als Veränderung des Oxydationszustandes oder vielcht theilweise Reduction des färbenden Oxydes.

LXXX.

ıtersuchung einiger Mineralsubstanzen organischen Ursprungs.

Von

James Johnston.

(Phil. Mag. und Journ. of science, Jul. 1838.)

I. *Retinasphalt.*

Die von Hatchet unter diesem Namen beschriebene Subnz kommt in dem Braunkohlenlager von Bovey vor. Sie det sich in Stücken von verschiedener Grösse, im Allgemein von erdigem Ansehen und Bruch, selten dicht und gländ, von einer mehr oder weniger braunen Farbe. Man berkt in der Substanz häufig kleine Mengen kohliger Substanz, länglich, schmal, zugespitzt zu sein scheinen und im Querche unter dem Mikroskop eine viereckige Höhlung zeigen, ob sie die Ueberreste schmaler Dornen oder Nadeln von niferen wären. An der Luft erhitzt, schmilzt sie, brennt mit inzend weissem Lichte, vielem Rauche, schwach aromatischem ruche und hinterlässt eine rein weisse Asche, die aus Thonle mit etwas Kieselerde besteht. Alkohol löst einen grosn Theil davon auf, giebt eine dunkelbraune Lösung und binlässt einen blassbraunen Rückstand. Dieser Rückstand enthälch eine grosse Menge organischer Substanz, die aber mit phalt, womit sie Hatchet zusammenstellt, keine andere

Eigenschaft gemein zu haben scheint als die Unlöslichkeit in Alkohol.

Eine Portion des Retinasphalts, sorgfältig verbrannt, hinterliess 13,23 p. C. Rückstand, nach der Erschöpfung mit siedendem Alkohol hinterliess er dagegen 32,52 p. C.

Er bestand demnach aus:

In Alkohol löslichem Harz	59,32	
Unlöslicher organischer Substanz	27,45	100.
Weisser Asche	13,23	

Diese Verhältnisse sind wahrscheinlich veränderlich. Der unlösliche Theil, in einer Röhre erhitzt, schwärzt sich und giebt empyreumatische Producte. An der Luft zum Rothglühen erhitzt, verbrennt er.

Harz des Retinasphalts. Retinsäure.

Wird die dunkelbraune Alkohollösung abgedampft und der Rückstand bei 212° F. getrocknet, so bleibt ein hellbraunes Harz zurück, das reichlich in Aether löslich ist, aus welcher Lösung Alkohol den grössten Theil niederschlägt; weniger löslich in Alkohol, woraus es durch Wasser vollständig gefällt wird. Bei 212° F. entwickelt es einen eigenthümlichen harzigen Geruch, der bei Erhöhung der Temperatur noch wahrnehmbarer wird. Bei 250° beginnt es zu schmelzen und verliert zugleich an Gewicht. Bei 320° ist es vollkommen flüssig und bei 400° giebt es kleine Bläschen, als ob es etwas aufbrauste.

6,385 Gr., bei 212° getrocknet und auf 250° erhitzt, verloren 0,06, auf 320° — 0,09 und auf 400° — 0,24 Gr.

Bei 212° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 6,492 Gr. 5,11 Wasser und 18,045 Kohlensäure.

Zum vollkommnen Schmelzen erhitzt, gaben 7,29 Gr. 5,58 Wasser und 20,41 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Bei 212° getrocknet.	Bei 300° getrocknet.
Kohlenstoff	76,860	77,414
Wasserstoff	8,749	8,508
Sauerstoff	14,395	14,078
	100,000	100,000.

Nach der Formel $C_7 H_5 O$ erhält man:

7 Kohlenstoff	535,059	=	76,716 p. C.
5 Wasserstoff	62,398		8,946
1 Sauerstoff	100,000		14,338
	697,457		100,000.

Diese Formel ist sehr einfach, aber der gefundene Wasserstoff ist offenbar zu gering. Die wahre Constitution möchte deshalb C_{21} H_{14} O_3 sein, wodurch man erhält:

21 Kohlenstoff	1605,177	-	77,171
14 Wasserstoff	174,7144	-	8,400
3 Sauerstoff	300,000	-	14,429
	2079,8914		100,000.

Diese Zusammensetzung wird noch bestätigt durch zwei Versuche, bei welchen die Verbrennung unvollkommen war, welche aber Kohlenstoff und Wasserstoff in dem relativen Verhältnisse von

3 Atomen Kohlenstoff zu 2,066 Wasserstoff
3 Atomen - - 2,143 -

gaben.

Da die Natur der Retinsäure und die Umstände, unter welchen sie vorkommt, es wahrscheinlich machen, dass sie einem Baume aus der Familie der Nadelhölzer ihren Ursprung verdankt, so dürfen wir erwarten, eine gewisse Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung und der des Colophons oder des Fichtenharzes neuerer Bildung zu finden.

Nach H. Rose besteht das krystallisirte Elemiharz aus:
C_{20} H_{16} O und das krystallisirte Colophon aus:
4 (C_{10} H_8) + 4 O.

Hierin findet sich eine interessante Annäherung an die Zahl der Kohlenstoffatome in der Retinsäure. In der That, wenn das Elemiharz so verändert würde, dass ein Atom Kohlensäure zwei Atome Wasserstoff darin ersetzte, oder das Colophon so, dass 1 Atom Kohlenoxyd 2 Atome Wasserstoff ersetzte, so würde Retinsäure entstehen, weil

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\ H_{16}\ O_1 + (O_2 - H_2) \\ C_{20}\ H_{16}\ O_2 + (O - H_2) \end{matrix}\right\} = C_{21}\ H_{14}\ O_3 \text{ oder } 7(C_3 H_2) + 3 O.$$

Ob wirklich die Veränderung, welche das fossile Harz erlitten hat, so einfach war, lässt sich freilich nicht bestimmen, immer aber bleiben Betrachtungen dieser Art vom höchsten Interesse.

Salze der Retinsäure.

Retinsaures Silberoxyd. Weingeistige Auflösungen des salpetersauren Silberoxyds und der Retinsäure geben beim Vermischen einen geringen Niederschlag, der durch Zusatz von etwas Ammoniak noch reichlicher wird. Er ist von brauner Farbe, schwärzt sich aber bald am Lichte. Er ist in beträchtlicher Menge in Alkohol löslich und giebt eine dunkelbraune Lösung. Deshalb lässt er sich schwer auswaschen, da der grösste Theil durch das Filter geht, ehe man sich auf die Reinheit des Zurückbleibenden verlassen kann. Die filtrirte Lösung lässt beim Stehen allmählig einen schwarzen Niederschlag fallen, der mehr Silber enthält, was wahrscheinlich von einer Zersetzung der Säure und Reduction von Silber oder von der Gegenwart einer fremdartigen reducirenden Substanz abhängt. Die kleine Menge des Niederschlags, welche beim Vermischen der beiden weingeistigen Lösungen vor dem Zusatze von Ammoniak niederfällt, enthält ebenfalls einen Ueberschuss an Silber, was von einer gleichen Ursache abhängen mag. Bis zu 300° F. erhitzt, giebt dieses Retinat, wie alle übrigen, den eigenthümlichen harzigen Geruch der Säure, bei einer höhern Temperatur schmelzen die metallischen Salze, geben brennbare Producte und hinterlassen eine voluminöse Kohle.

Drei Portionen, von verschiedenen Bereitungen, mehr oder weniger vollkommen gewaschen, gaben beim Verbrennen metallisches Silber, welches folgenden Oxydmengen entsprach:

41,78 p. C.
42,822 –
43,585 –

Der Berechnung nach müsste man erhalten:

$$\begin{array}{lcrcr} C_{21}\,H_{14}\,O_3 & = & 2079{,}8914 & = & 58{,}895 \\ Ag\,O & = & 1451{,}607 & = & 41{,}105, \\ \hline & & 3531{,}4984 & & 100{,}000. \end{array}$$

Diess giebt allerdings eine beträchtliche Abweichung von dem durch den Versuch erhaltenen Resultate. Die dritte analysirte Portion war mit einer Lösung der Säure in Aether gefällt worden, und es ist sehr leicht möglich, dass der Fehler von reducirtem Silber herrührte. Jedenfalls ist die Annäherung gross genug, um zu zeigen, dass das Aequivalent der Säure

durch dasselbe Multiplum der Elemente repräsentirt wird, welches oben aus der directen Analyse abgeleitet wurde.

Retinsaures Bleioxyd. Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol giebt mit der Auflösung der Retinsäure einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher getrocknet von heller Umbrafarbe ist. Beim Erhitzen an der Luft verhält er sich wie das Silbersalz. Beim Verbrennen hinterlässt er Bleioxyd, mit mehr oder weniger metallischem Blei gemengt. Er ist unlöslich in Alkohol und kann deshalb vollkommen ausgewaschen werden. Da sich indessen die Verbrennung nicht gut ohne Verflüchtigung von metallischem Blei bewirken lässt, oder aus irgend einem andern Grunde, der mir entgangen ist, gelang es mir nicht, mit dem Bleisalze genauere Resultate als mit dem Silbersalze zu erhalten.

Retinsaurer Kalk wird nur in geringer Menge mit brauner Farbe gefällt, wenn man Ammoniak zu den gemischten alkoholischen Lösungen von Retinsäure und Chlorcalcium setzt. Er ist wenig in Wasser löslich und giebt damit eine blassgelbe Lösung. Beim Erhitzen an der Luft schwärzt er sich, schmilzt aber nicht und bei Rothglühhitze hinterlässt er kohlensauren Kalk. Bei 300° F. getrocknet, hinterliessen 0,524 Gr. 0,096 kohlensauren Kalk = 18,32 p.C. oder 10,312 Kalk. Diess würde ein anderthalb-saures Salz geben, bestehend aus:

$1\frac{1}{2}$ (C_{21} H_{14} O_3)	= 3119,837 =	89,758 =	89,788
1 Ca O	= 356,019 =	10,242	10,312.
	3475,856.	100,000.	

Indessen darf auf diesen einzigen Versuch, der mit sehr geringer Menge angestellt worden ist, kein unbedingtes Vertrauen gesetzt werden.

Die Retinate des Baryts und Strontians können durch Digestion der kaustischen Erden mit Auflösungen der Säure in Alkohol oder Aether erhalten werden. Es ist jedoch schwer, auf diese Weise die Basis vollkommen zu sättigen, da eine Decke des harzigen Salzes die darunter liegenden Theile gegen die Wirkung der Säure schützt. Die alkalischen Salze können auch durch Digestion des Harzes mit einer concentrirten Lösung des Alkali's erhalten werden, in welcher das gebildete Salz nur in geringer Menge löslich ist.

Ich bin durchaus nicht mit den Resultaten dieser Untersuchung der Salze zufrieden, obwohl sie wenig Zweifel übrig lassen, dass das wahre Aeqnivalent C_{21} H_{14} O_3 ist. Die Schwierigkeit, dieselben von gleicher Zusammensetzung zu erhalten, scheint mehr Zeit zur Durchführung dieser Untersuchung zu fordern, als das Interesse an dem Gegenstande verdienen möchte.

II. *Elastisches Erdharz von Derbyshire.*

Die elastischen Erdharze von Derbyshire und Montrelais sind von Henry jun. analysirt worden. Er fand ihre Zusammensetzung folgendermaassen:

	v. Odin Mine.	Montrelais.
Kohlenstoff	52,250	58,260
Wasserstoff	7,496	4,890
Stickstoff	0,154	0,104
Sauerstoff	40,100	36,746
	100,000.	100,000.

An dieser Analyse ist zweierlei auffallend; einmal die ausserordentliche und bei dem jetzigen Zustande der Analyse fast unmögliche Genauigkeit in der Bestimmung von $\frac{1}{10}$ p.C. Stickstoff und dann die grosse Menge von Sauerstoff. Sie ist so sehr ausser Verhältniss zu dem, was das äussere Ansehen der Substanz, ihre chemischen Verhältnisse und die Umstände, unter welchen sie vorkommt, erwarten lassen, dass dadurch Zweifel an der Genauigkeit der Analyse erweckt werden müssen. Ich habe drei Varietäten des elastischen Erdharzes von Derbyshire analysirt und ein ganz verschiedenes Resultat erhalten.

1) Die erste war weich, elastisch, an den Fingern anhängend, gelindem Drucke nachgebend, von brauner Farbe und starkem eigenthümlichem Geruche. Bei 212° verlor sie an Gewicht und gab flüchtige Substanz ab, welche den unangenehmen Geruch der Masse besass. 10,052 Gr., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 31,07 Gr. Kohlensäure und 12,018 Wasser, entsprechend

Kohlenstoff	85,474
Wasserstoff	13,283
	98,757.

Der Verlust kann entweder von der Anwesenheit von Sauerstoff oder davon herrühren, dass beim Auspumpen der Mischung,

m dieselbe zu trocknen, eine Portion des flüchtigen Antheils usgetrieben wurde.

2) Die zweite Varietät, von welcher ich eine grössere Ienge besass, hatte grosse Aehnlichkeit mit mässig weichem 'aoutschouk. Ihre Farbe war dunkler braun. Deim Kochen im Vasser wurde die Farbe heller, dunkelte aber wieder beim 'rocknen bei 212°. Während des Kochens sammelte sich an er Oberfläche des Wassers und den Wänden des Gefässes ein üchtigerer Theil, welcher nach dem Abkühlen als eine sehr veiche, weisse oder hellbraune, feste Substanz erschien. Bei 212° erlor sie auch an der Luft an Gewicht. Siedender Alkohol nd Aether zogen eine ähnliche flüchtige Substanz aus, jedoch ur in geringer Menge und von einer mehr braunen Farbe.

Ich konnte daran den von Henry bemerkten bittern Gechmack nicht wahrnehmen. Ich besitze jedoch eine ähnliche ubstanz aus Südamerika, die ich künftig beschreiben werde, on intensiv bitterm Geschmacke. Von dieser könnte wohl eine pur in dem elastischen Erdharze enthalten sein und der durch ether ausgezogenen Substanz den bittern Geschmack ertheilen.

Von dieser zweiten oder härtern Varietät verloren 13,66 r., in kleine Stücke zerschnitten, bei einmaligem Kochen in ether und dreimaligem in Alkohol, 2,46 oder 18,008 p.C. Die ubstanz hatte nach dieser Behandlung ihre Elasticität behalten.

11,195 Gr. des ausgekochten Theiles gaben beim Verbrenen 34,165 Kohlensäure und 12,67 Wasser. Von einer zweiten 'ortion, die erst lange Zeit in Wasser und dann in immer euen Antheilen von Alkohol gekocht worden war, so lange och etwas aufgenommen zu werden schien, gaben 8,74 Gr. 6,447 Kohlensäure und 9,86 Wasser. Diess entspricht:

	1.	2.
Kohlenstoff	84,385	83,671
Wasserstoff	12,576	12,535
	96,961.	96,206.

Diese Versuche beweisen die Anwesenheit von 3—4 p.C. auerstoff in dem mit Aether und Alkohol ausgezogenen Anheile des Erdharzes.

3) Das weiche elastische Erdharz soll durch lange Aufewahrung hart und brüchig werden. So viel ist gewiss, dass

Stücke dieser brüchigen Art bisweilen mitten in der weichen Masse vorkommen.

Ein Exemplar dieser brüchigen Art von Glasglanz und muscheligem Bruche gab:

a) von 6,263 Substanz: 19,47 Kohlensäure
6,957 Wasser.

b) 5,93 Subst.: 18,48 Kohlensäure
6,63 Wasser.

In 100 Theilen:	1.	2.
Kohlenstoff	85,958	86,177
Wasserstoff	12,342	12,423
	98,300.	98,600.

Auch diese Varietät scheint also eine kleine Menge Sauerstoff zu enthalten.

Diese Analysen zeigen uns:

1) Dass das elastische Erdpech sehr nahe mit dem Hatchetin und Ozokerit übereinstimmt und wahrscheinlich ein gleichatomiger, in geringem Grade veränderter Kohlenwasserstoff (CH) ist;

2) dass in dem flüchtigen und löslichen Antheile das Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff dem atomistischen Verhältnisse näher kommt als in dem elastischen unlöslichen Theile. Möglich ist es, dass der lösliche Theil eine Art Hatchetin oder Ozokerit ist, aus welchem ursprünglich die ganze Masse bestand, und deshalb

3) die Veränderung, welche der ursprüngliche reine Kohlenwasserstoff erlitten hat, entweder das Resultat einer ähnlichen Zersetzung war, wie sie bekanntlich viele Körper aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe erleiden, oder einer geringen Oxydation, vielleicht auch beider zugleich. Ist die Substanz oxydirt worden, so kann diess geschehen sein durch directes Hinzutreten von Sauerstoff zu der unveränderten Substanz oder durch Ersetzung eines Theiles ihres Wasserstoffes, in welchem Falle das Atomverhältniss der ursprünglichen Elemente eine Veränderung erlitten haben muss.

LXXXI.

Specifische Gewichte von Mineralien,

bestimmt von

AUGUST BREITHAUPT.

1) 1,349 Sogenannter Glasschiefer, ein Mittel zwischen ech- und Schieferkohle; von Potschappel bei Dresden.

2) 2,148 Fleischrother Alumocalcit; unbekannten Fundorts.

3) 2,629 Tetartiner Felsit, in welchem der gelbe Yttrontalit einbricht; aus Schweden.

4) 2,738 }
5) 2,751 } Speckstein; von Sordawala in Finland.

6) 2,752 }
7) 2,755 } Speckstein; vom Monte Catini in Toscana.
8) 2,757 }

9) 2,817 Lepidotischer Fels-Glimmer; aus dem Tunnel i Oberau bei Meissen.

10) 2,904 Ein dem Pikrosmin ähnlicher Asbest; vom onte Catini in Toscana.

11) 3,095 Schwarzer Turmalin; von Bilin in Böhmen.

12) 3,118 Grüner Amblygonit; von Geier im Erzgebirge. ıs dem Granit des dasigen Zinnstockwerks, ein ganz neues ›rkommen.

13) 3,142 }
14) 3,143 } Schwarzer, schwach röthlich-braun durchscheinender Turmalin; neuestes Vorkommen von Penig in Sachsen.

15) 3,320 }
16) 3,328 } Ein neuer blassölgrüner in's Gelbe fallender Epidot, meist halbdurchsichtig und in schönen Zwillingen, auch mit neuen Dimensionen; von Schwarzenstein in Tirol.
17) 3,331 }

18) 3,328 Kastanienbraunes Hepatin-Erz; aus Südmerika.

19) 3,339 Oligones Brauneisenerz; von Wunderbar irstenglück bei Schwarzenberg im Erzgebirge.

20) 3,437 Akanthiner Epidot; von Pitkärande bei Serdol am Ladoga-See in Russland.

21) 3,475 Desgleichen; von Penig in Sachsen.

22) 3,558 Röthlich-braunes gemeines Brauneisenerz; von 'underbar Fürstenglück bei Schwarzenberg im Erzgebirge.

23) 3,698 Aus dem Erbsengelben ins Grüne fallender siderischer Carbon-Spath (Eisenspath); vom Giftberge zu Komarow bei Horzowiz in Böhmen.

24) 3,874 Nelkenbraunes gemeines Brauneisenerz; von Horhausen in Baiern.

25) 3,921 Kupferindig; von Sangerhausen in Thüringen.

26) 4,171 Schön messinggelber Kupfer-Kies; von Pitkärande bei Serdopol am Ladoga-See in Russland.

27) 4,186 Almandiner Granat in deltoïden Ikositessaraëdern, merkwürdig wegen nicht undeutlicher dodekaëdrischer Spaltbarkeit; vom La Garda-See.

28) 4,228 Nadeleisenerz; vom Schefziner Gange des Drkolnow-Schachts bei Przibram in Böhmen.

29) 4,490 Lebhaft glänzendes, zugleich schalig und langkörnig-stänglich zusammengesetztes faseriges Rotheisenerz; von Kirchen bei Siegen in Preussen. Härter und leichter als alle mir bekannten Rotheisenerze.

30) 4,797 Basisch spaltbares Weichmanganerz, von Treue Freundschaft zu Langeberg bei Schwarzenberg im Erzgebirge.

31) 5,042 Gelber Yttrotantalit; aus Schweden. Besitzt die Härte 5½ bis 6¼.

32) 5,066 }
33) 5,070 } Sogenanntes Titaneisen; aus dem Spessart in Baiern.

34) 5,959 Basitom-Glanz (Schilfglanzerz); von Freiberg.

35) 6,296 Melan-Glanz; angeblich von Mies in Böhmen.

36) 7,325 Ein metallisch glänzender stahlgrauer Wolframit, von der geringen Härte 4¾ bis 5¼; unbekannten Fundorts.

37) 7,330 Annähernd, diatomer Wolframit, in den dünnsten Krystallen und in der Richtung der Brachydiagonale roth durchscheinend, obwohl ein braunes Strichpulver gebend; von den Münzwiesen unterhalb Freiberg.

Hierüber:

38) 3,909 Das gelb-braune Oxysulfuret des Zinks, welches sich in den Freiberger Schmelzöfen bildet und mit Ausnahme eines wenig geringern Gewichts in der rhomben-dodekaëdrischen Spaltbarkeit und in den übrigen äusseren Kennzei-

ien mit der Zink-Blende übereinstimmt, wenn es auch zu-
eilen in zu hexagonalen Prismen verzerrten Krystallen vorkommt.

LXXXII.

Literarische Nachweisungen.

Unter dieser Rubrik soll künftig ein fortlaufendes Verzeich-
ss der in andern Zeitschriften enthaltenen, auf Chemie bezüg-
hen Originalabhandlungen, so weit es thunlich mit kurzer An-
ibe des Inhaltes, gegeben werden, um die Leser in den Stand
i setzen, die gesammten neuen Leistungen im Gebiete der Chemie
i überblicken. Da die ausländischen Arbeiten von Bedeutung im-
er, entweder vollständig oder in Auszügen, in dem Journale selbst
itgetheilt werden, so werden sich diese Nachweisungen vor-
iglich auf die deutschen naturwissenschaftlichen und pharma-
utischen Zeitschriften beziehen, da deren Benutzung für das
urnal natürlich nur mit Beschränkung auf Notizen, Zusam-
enstellungen u. s. w. geschehen kann.

Da auf diese Nachweisungen auch in den Registern Rück-
cht genommen werden soll, so werden die letzteren künftig
it einem Blicke übersehen lassen, über welche Gegenstände
ährend eines gewissen Zeitraumes Untersuchungen angestellt
orden sind und wo über dieselben Nachrichten zu finden sind.
iese fortlaufenden Repertorien dürften einem wahren Bedürf-
isse entgegenkommen. Ausländische Arbeiten, welche in die-
em Journale entweder gar nicht aufgenommen wurden oder
enigstens nur in kurzen Auszügen, sollen entweder nach dem
riginale, oder, in so fern sie in deutscher Bearbeitung ausführ-
ch erschienen, nach letzterer angeführt werden. Die Anführung
iner Arbeit unter den Nachweisungen wird natürlich die spä-
re Benutzung derselben für das Journal nicht ausschliessen.

Als Anfangspunct ist der Beginn des zweiten Semesters
r in monatlichen Heften erscheinenden Zeitschriften gewählt
orden. E.

Annalen der Pharmacie, von **Wöhler** u. **Liebig**. Juli. (Bd. 27. Heft 1.)

Ueber die Zusammensetzung der Rhodizonsäure. Von **Thaulow**. (Die Säure scheint $C_7\ O_7$, das Kalisalz $C_7\ O_7 + 3KO$.)

Einige die Fabrication des Runkelrübenzuckers betreffende Versuche. Von **Kuhlmann.** (Uebersetzung.)

Ueber das Wasser bei einigen chemischen Reactionen. Von **Kuhlmann.** (Uebersetzung.)

Bereitung von ätzendem Baryt. Von *F.* **Mohr.** (Der salpetersaure Baryt lässt sich durch Glühen, mit ½—⅔ schwefelsaurem Baryt gemengt, ohne Aufblähen zersetzen.)

Ueber Cissampelin, eine neue vegetabilische Salzbase. Von **Wiggers.** (In der Wurzel von *Cissampelos pareira* enthalten. Vorläufige Notiz.)

Ueber die eigenthümliche Zersetzung des aus jodsaurem Natron erhaltenen Jodnatriums bei Zusatz von Säuren. Von **Justus Liebig.** (Es enthält jodsaures Natron in chemischer Verbindung, daher die Anomalie. Vorschrift zur Bereitung des Jodnatriums.)

Gesammelte Nachrichten über den Campherbaum etc. Von **Martius.** (Enthält eine chemische Untersuchung des natürlichen Campheröls.)

Literatur.

Das Laboratorium. Eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate zum Behuf der practischen u. physikalischen Chemie. Ein und vierzigst. Heft. Weimar, im Verlage des Landes-Industrie-Comptoirs. 1838. 4.

Elemente der Krystallographie, nebst einer tabellarischen Uebersicht der Mineralien nach den Krystallformen, von **Gustav Rose.** Zweite Aufl. Mit zehn Kupfertaf. Berlin, bei **E. F. Mittler.** 1838. 8. 173 S.

Ueber das Verhältniss der specifischen Wärme zum chemischen Mischungsgewichte und die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Cohäsion der Körper. Von **Hermann Bredow.** Berlin, in Commiss. dei **Hirschwald.** 1838. 4. 33 S.

Manuel pour l'analyse des substances organiques, par J. **Liebig.** *Traduit de l'allemand par* **Jourdan;** *suivi de l'examen critique des procédés et des resultats de l'analyse des corps organisés par F. W.* **Raspail** *etc. Paris, chez Baillière. 1838. 8. 163 S.*

LXXXIII.

eber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. *)

V. Auszug der Antwort von Dumas auf den Brief von Berzelius.

(Compt. rend. 1838. No. 21.)

— — — Seit längerer Zeit hege ich über die Natur r Körper, welche man neutrale (indifferente) nennt, wie Zukr, Gummi, Stärke etc., eine Ansicht, welche meinen Zuhörern ohl bekannt ist.

Ich glaube nämlich, dass die nicht flüchtigen Körper eine osse Anzahl Sauerstoffatome enthalten und sich dadurch den ıfachsten organisirten Körpern nähern, welche wir kennen.

Meiner Ansicht nach sind Fibrin, Holzfaser etc. organi'te Stoffe mit grossem Atomgewicht, die demzufolge eine grosse ızahl Sauerstoffatome enthalten.

Die Stärke, das Dextrin, die Zucker- und Gummiarten ıd Körper, welche sich denselben sehr nähern und die ebenlls ein grosses Atomgewicht und eine grosse Anzahl Sauerıffatome enthalten müssen. Da sich die Citronensäure, Weinıre, Gerbsäure u. s. w. durch ihre Zersetzbarkeit im Feuer n vorhergehenden Substanzen nähern, so glaube ich, dass sie nselben auch hinsichtlich ihrer Constitution nahe stehen.

Aus diesen Grundsätzen ergeben sich andere Ansichten, ren Entwicklung unnütz wäre, wenn jene unrichtig sind, aber einiges Licht auf die Erscheinungen der Ernährung d des Ueberganges zwischen der Chemie der organischen d der organisirten Körper werfen könnten, wenn jene Grundzen richtig sind.

Ehe ich diese Meinungen veröffentlichte, musste ich sie rch die Erfahrung prüfen. Ich bin deshalb mit der genauen Aufmerksamkeit den Untersuchungen von Payen über die irke und das Dextrin so wie denen von Peligot über die ıckerarten gefolgt und habe in den Resultaten derselben eine llständige Bestätigung meiner Ansichten gefunden.

Ich selbst habe eine Analyse des Orcins angestellt, da sich r hier ein Anknüpfungspunct darzubieten schien, und ich be aus dieser Analyse die Formel der Citronensäure auf eine :t abgeleitet, die sich aus dem Folgenden ergeben wird.

*) Vgl. d. Journ. Bd. XIV. 304. 350. u. f.

Wenn sich das Orcin mit Wasser oder mit Bleioxyd verbindet, so nimmt es 5 Atome Wasser, 5 Atome Bleioxyd auf. Nach der Ansicht von Berzelius müsste man annehmen, dass in diese Verbindung nur 1 Atom Bleioxyd einginge, und man würde suchen das von mir angenommene Atomgewicht des Orcins auf $\frac{1}{5}$ zu reduciren. Allein diess ist unmöglich, denn die Elementaratome des Orcins lassen sich nicht durch 5 dividiren.

Dieser Umstand veranlasste mich, viele Analysen und Nachforschungen anzustellen. Es ist klar, dass, wenn die Atome des Orcins durch 5 theilbar gewesen wären und man keinen Anhaltepunct in der Dichtigkeit des Dampfes gehabt hätte, ein viel zu geringes und gewiss falsches Atomgewicht für dasselbe würde angenommen worden sein.

Dieser Fall war jedenfalls schon vorgekommen und konnte wieder vorkommen, es wurde also nöthig, darauf Rücksicht zu nehmen, besonders bei nicht flüchtigen und sehr sauerstoffhaltigen Körpern, die meiner Ansicht nach ein hohes Atomgewicht besitzen.

Die Citronensäure, welche von Berzelius als eine Säure von kleinem Atomgewicht angesehen wird, liess sich mit meinen Ideen nicht vereinigen, weil sie nicht flüchtig und sehr sauerstoffreich ist.

Ich suchte deshalb eine Formel dafür aufzustellen, und die, welche ich auf den Grund der von Berzelius entdeckten Anomalien construirte, wurde auf eine, wie mir scheint, neue und entscheidende Weise durch die Analyse der Salze bestätigt, welche man als die widerspenstigsten betrachtet hatte, wie das kalt bereitete citronensaure Silberoxyd.

Während ich mich mit diesen Untersuchungen und den Folgerungen beschäftigte, welche sich daraus für die Constitution der organischen Körper ergeben, kam Herr Liebig auf einem andern Wege genau zu demselben Resultate.

Ich überlasse es ihm, seine eben so tief gedachten als fruchtbaren Ansichten über diesen Gegenstand selbst auseinander zu setzen und zu vertheidigen, schliesse mich aber denselben vollständig an. Indessen darf ich mir erlauben, folgende Stelle aus einem Briefe Herrn Liebig's mitzutheilen, den ich von ihm erhielt, seit der Brief von Berzelius an die Akademie

gelangte, und der die vollste Bestätigung der Meinungen enthält, welche Herr Berzelius bestreitet.

„Meine Untersuchungen über die organischen Säuren," schreibt Herr Liebig, „haben mich zu Versuchen über die Gerbsäure und die Gallussäure geführt. Die erstere neutralisirt, wie die Phosphorsäure, 3 Atome Basis, die Gallussäure aber 2 Atome. Lässt man den Gerbstoff einige Augenblicke mit Schwefelsäure oder Aetzkali kochen, so verwandelt er sich in Gallussäure. Die Gerbsäure ist $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$. Ich fand ein Bleisalz, welches $C_{18}\ H_{10}\ O_9 + 3\,Pb\ O$ war. Die trockne Gallussäure ist $C_7\ H_6\ O_5$, ihr Bleisalz $C_7\ H_2\ O_3 + 2\,Pb\ O$. Diese Analysen und einige andere veranlassen mich, die organischen Säuren in drei verschiedene Classen zu unterscheiden. Ein Atom einer Säure der ersten Classe neutralisirt 3 Atome Basis, 1 Atom der zweiten 2 Atome, 1 Atom der dritten nur 1 Atom. Die Säuren, welche 2 Atome Basis fordern *(acides bibasiques)*, bilden Salze, die man sauer nennt, die es aber nicht wirklich sind. Ein saures Salz enthält 2 Atome Säure, und wird es mit einer zweiten Basis gesättigt, so theilt es sich in zwei verschiedene Salze, die abgesondert krystallisiren. Das doppeltschwefelsaure und doppeltkleesaure Kali, mit Natron gesättigt, bilden schwefelsaures und kleesaures Kali und Natron, die sich bei der Krystallisation scheiden. Werden dagegen das saure knallsaure Silberoxyd, das saure weinsaure Kali mit einer zweiten Base gesättigt, so bilden sie Doppelsalze selbst mit nicht isomorphen Basen. Aber diess sind keine Doppelsalze, die Weinsäure fordert 2 Atome Basis im sauren Salze, das eine derselben ist Wasser, welches durch Kali, Natron oder Ammoniak ersetzt werden kann.

Die Existenz des gallussauren Bleioxyds, dessen Formel ich Ihnen angab, beweist klar die Existenz dieser Classe von Körpern. Auf 1 Atom Blei berechnet, würde die Gallussäure nur ein halbes Atom Wasserstoff enthalten."

Wie also das Orcin durchaus 5 Atome Basis fordert, weil seine Atome nicht durch 5 theilbar sind, so fordert die Citronensäure 3 Atome Basis, wenn man nicht Bruchtheile von Atomen in der trocknen Säure annehmen soll, und eben so fordert die Gallussäure 2 Atome Basis, wenn man nicht ein halbes Aequivalent Wasserstoff in diesem Körper zugeben will.

Der Leitfaden von Berzelius zerreisst also unter unsern Händen, so bald wir versuchen, ihn auf etwas complicirte organische Verbindungen anzuwenden, gerade so wie in der unorganischen Chemie bei den phosphorsauren und arseniksauren Salzen.

Dieser Faden hat uns in der organischen Chemie so lange gedient, als es sich um flüchtige, den Mineralsäuren analoge Säuren handelte, so wie man aber sich seiner bediente zur Untersuchung derjenigen Zusammensetzungen, bei welchen man eine entschiedene organische Physiognomie wahrnimmt, wurden neue Gesetze nothwendig, und als diese einmal gefunden waren, so brachten sie die Ansichten der Physiologie und der Chemie selbst in Uebereinstimmung.

Nach Berzelius ist der Sauerstoff der Säuren im Allgemeinen ein Multiplum nach ganzer Zahl vom Sauerstoffe der Basen. Nimmt man nun in den Orcinaten das Verhältniss von 5 : 3 und in den Citraten das von 3: 11 an, so folgt man allerdings sehr abweichenden Gesetzen.

Ich gestehe, dass mich dieser Umstand nicht hindert, und ich halte dafür, dass man diejenigen Verhältnisse zu berücksichtigen habe, welche zwischen dem Molecül der Säure und der Base stattfinden. Es ist mir wenig wahrscheinlich, dass die Elemente selbst gewisse Verhältnisse bei der Bildung von Salzen beibehalten sollten. Der Zufall hat einige Fälle der Art finden lassen und man hat andere vielleicht gemacht, indem man den Säuren Atomgewichte gab, durch welche sie sich unter das angenommene Gesetz bringen liessen.

Wenden wir uns nunmehr zu der Substitutionstheorie, welcher Berzelius so schwere Vorwürfe macht.

Die Veranlassung zu dieser Theorie gaben mir meine Versuche über die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, indessen hatte schon früher Gay-Lussac eine analoge Beobachtung über die Wirkung des Chlors auf das Wachs gemacht.

Was ich Substitution nenne, ist das, was vorgeht, wenn man irgend eine wasserstoffhaltige Substanz auf solche Weise der Wirkung des Chlors unterwirft. Ich habe wahrzunehmen geglaubt, dass dabei die wasserstoffhaltige Substanz in dem Maasse, als sie unter dem Einflusse des Gases Wasserstoff verliert, der sich in Salzsäure umwandelt, äquivalente Mengen von Chlor aufnimmt,

so dass für jedes entweichende Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor gebunden wird.

Ich habe aber hinzugesetzt, dass, wenn der Wasserstoff als Wasser in dem Körper enthalten sei, ein anderer Vorgang stattfinde. In diesem Falle schien, meinen Versuchen zufolge, das Chlor den Wasserstoff auszuscheiden, ohne ihn zu ersetzen.

Herr Berzelius schreibt uns aber eine ganz andere Ansicht zu, die nämlich, dass das Chlor in diesen Fällen die Stelle des Wasserstoffs einnehme, ohne die Natur des Körpers zu verändern. Ich habe nie etwas der Art geäussert.

Herr B. bedauert, dass Herr Malaguti sich von solchen Ansichten habe leiten lassen, und entwickelt neue Ideen in Bezug auf die Versuche, mit welchen sich dieser geschickte Chemiker beschäftigt. Eine nicht minder einfache Theorie giebt er von den Erfahrungen des Herrn Laurent über die Einwirkung des Chlors auf das essigsaure Methylen. Da sich Herr Malaguti mit demselben Gegenstande beschäftigt hat, so bat ich ihn um Mittheilung seiner Resultate, worauf er mir antwortete, dass er bei seinen Versuchen nichts erhalten habe, was den Erfahrungen Laurent's ähnlich wäre. Hierdurch fallen die aus H. Laurent's Versuchen gezogenen Folgerungen von selbst. Herr Berzelius hat meine Ansicht nicht richtig aufgefasst.

In Bezug auf die Wirkungen des Chlors auf die Kohlenwasserstoffe oder ähnliche Verbindungen scheint es mir allgemein anerkannt, dass die bei ihnen stattfindenden Substitutionen mit meiner Regel in Uebereinstimmung stehen.

Wir wollen untersuchen, ob diess auch für die Fälle gilt, in welchen ich glaubte, dass der Körper Wasser enthielte.

Als ich das erstemal von den Phänomenen der Substitution sprach, untersuchte ich die Wirkung des Chlors auf den Alkohol. Nach der einen Theorie über die Natur des Alkohols nimmt man bekanntlich an, dass er 2 Atome Wasser, d. h. 4 Atome Wasserstoff als Wasser und 8 Atome Wasserstoff als Kohlenwasserstoff enthalte. Diess ist die Theorie von Gay-Lussac.

Ich fand, dass durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol 4 Atome Wasserstoff verschwanden, ohne ersetzt zu werden, was das Aldehyd giebt, welches später von Liebig entdeckt wurde. Bei fortgesetzter Wirkung verliert das Alde-

hyd sechs Atome Wasserstoff und nimmt sechs Atome Chlor auf.

$$C_8\ H_{12}\ O_2 + Cl_4 = C_8\ H_8\ O_2 + Cl_4\ H_4$$
$$C_8\ H_8\ O_2 + Cl_{12} = C_8\ H_2\ O_2\ Cl_6 + Cl_6\ H_6.$$

Diese Reaction schien mir zu beweisen, dass im Alkohol zwei Zustände des Wasserstoffs unterschieden werden können und dass die ohne Ersatz verschwundenen 4 Atome Wasserstoff in der That dem Wasser angehören könnten. Letzterer Fall führt zu dem Schlusse, dass das Chlor den Körpern, welche Wasser enthalten, den Wasserstoff entzieht, ohne an seine Stelle zu treten.

Später hat Herr Kane die Wirkung des Chlors auf den Essiggeist, welchen er als einen Alkohol betrachtet, untersucht. Seine Analysen der Verbindung, um welche es sich handelt, sind in Uebereinstimmung mit denen von mir und Liebig und führen ihn zu der Formel:

$$C_{12}\ H_{12}\ O_2 = H_4 + Cl_4 = C_{12}\ H_8\ O_2\ Cl_4.$$

Schreibt man diese Formel:

$$C_{12}\ H_6\ O_2\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$$

und bringt den Körper mit 2 At. Kali zusammen, so erhält man:

$$\begin{array}{l} C_{12}\ H_6\ O_2\ Cl_2 + H_2\ Cl_2 \\ \qquad\quad OK \qquad\qquad OK \\ \hline (C_{12}\ H_6\ O_3 \qquad + H_2\ O) + 2\ K\ Cl_2. \end{array}$$

Die Zusammensetzung $C_{12}\ H_6\ O_3 + H_2\ O$ hat Herr Kane wirklich erhalten, indem er das Product der Einwirkung des Chlors auf den Holzgeist mit Kali behandelte. Er nennt es Pteleïnsäure *).

Auf diese Weise ist das rohe Resultat der Versuche des Herrn Kane im Widerspruch mit der von mir aufgestellten Regel, wenn ich aber nach dem Verfahren von Berzelius die Formel etwas modificire, in einer Weise, die übrigens mit den Reactionen übereinstimmt, so passt sie vollkommen unter das Gesetz. Andrerseits hat Cahours das Oel der Kartoffeln mit Chlor behandelt. Bekanntlich fand er, dass dasselbe der Gruppe der Alkohole angehört **). Als er es der Einwirkung des Chlors unterwarf, erhielt er eine chlorhaltige Verbindung, während vier Volumina Wasserstoff ohne Ersatz verschwanden.

Die Substitutionstheorie drückt also nur ein einfaches Ver-

*) S. d. Journ. Bd. 13. p. 66.
**) S. d. Journ. Bd. 10. p. 268.

hältniss zwischen dem entweichenden Wasserstoffe und dem in die Verbindung eingehenden Chlor aus. Dieses Verhältniss ist in den meisten Fällen das von 1 Volumen zu 1 Volumen. Ich glaube dadurch, dass ich sie ausgesprochen habe, der Wissenschaft einen wahren Dienst geleistet zu haben. Vor Aufstellung derselben exisirte vielleicht nicht eine genaue Analyse eines durch die Wirkung des Chlors auf eine organische Substanz gebildeten Products. Seit sie aber die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Classe von Reactionen gelenkt hat, haben sich die Thatsachen vervielfältigt, die Analysen haben eine Schärfe erlangt, deren Wichtigkeit man erkannte, und ich glaube, dass sie schon deshalb eine nachsichtige Beurtheilung verdiente.

Wenn die Anwendung der Substitutionstheorie auf die Fälle, in welchen der Körper Wasser enthält, noch an einiger Unbestimmtheit leidet, so glaube ich, dass diess blos dem Mangel an Thatsachen zuzuschreiben ist. Es giebt so wenige Körper, von denen man sicher weiss, dass sie fertig gebildetes Wasser enthalten, als es wenige in dieser Beziehung angestellte Versuche giebt.

Wenn man mich aber sagen lässt, dass der entzogene Wasserstoff stets durch den elektro-negativen Körper ersetzt werde, so würde man mir eine Meinung zuschreiben, der meine Untersuchungen über den Indigo widersprechen, denn der Wasserstoff, welchen der weisse Indigo verliert, wird nicht durch Sauerstoff ersetzt, wenn er sich in blauen Indigo verwandelt, wie ich schon vor langer Zeit bekannt gemacht habe. Wenn man mich sagen lässt, dass der Wasserstoff durch Chlor ersetzt werde, *welches die nämliche Rolle wie jener spiele*, so ist diess eine Ansicht, gegen die ich förmlich protestire, da sie mit Allem im Widerspruche steht, was ich überdiesen Gegenstand geschrieben habe.

Die Chemiker mögen die Grenzen bestimmen, auf welche sich diese Substitutionen beschränken, aber sie nicht aus der Wissenschaft verbannen. Der Augenblick ist vielleicht nicht mehr fern, wo sie von grossem Nutzen sein werden, um einen Schritt weiter in dem Studium der Wirkung der Körper zu thun. Ein Beispiel wird diess erläutern.

Ich habe gefunden, dass die Indigsalpetersäure, deren For-

mel ist C_{28} H_8 N_2 O_9, sich in Picrinsalpetersäure vermöge fogender Reaction umwandelt:

$$C_{28}\ H_8\ N_2\ O_9 - C_4\ H_4 + N_4\ O_4 = C_{24}\ H_4\ N_6\ O_{13}.$$

Diese Substanz verliert also C_4 H_4 und nimmt N_8 O_8 auf. H. Piria hat bei Untersuchung der Wirkung der Salpetersäure auf das Salicylhydrür eine neue Säure gefunden, die zur Formel hat C_{24} H_6 N_8 O_{12} und welche durch folgende Reaction entsteht:

$$C_{28}\ H_{10}\ O_4 - C_4\ H_4 + N_8\ O_8 = C_{24}\ H_6\ O_{12}\ N_8.$$

Die Substanz verliert also C_4 H_4 und nimmt N_8 O_8 auf. Wäre es nicht ein glücklicher Umstand, wenn Beziehungen dieser Art, wofern sie sich oft darbieten sollten, früher wahrgenommen worden wären? Sie würden dem Studium der stickstoffhaltigen Producte, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Substanzen entstehen, ein theoretisches Interesse geben, das allein fähig ist, die mit der Untersuchung derselben verbundenen Schwierigkeiten zu überwinden.

Ueberlassen wir diese Substitutionsideen sich selbst und überlassen wir es der Zeit, sie zu bestätigen, oder, wenn es nöthig ist, zu modificiren, aber verwerfen wir nicht eine empirische Regel, denn sie ist wirklich nichts Anderes, die, weit entfernt, den Gang der Wissenschaft aufgehalten zu haben, ihr vielmehr seit einigen Jahren eine Menge von genauen Analysen zugeführt hat, an die Niemand gedacht haben würde.

Ich komme endlich zu dem Theile des Briefes d. H. Berzelius, welcher sich auf die Art bezieht, wie man sich die Zusammensetzung der sogenannten neutralen Körper, d. h. der Zuckerarten, der Stärke, des Dextrins etc. vorzustellen hat. Die Verschiedenheiten, welche zwischen seiner Betrachtungsweise und der meinigen stattfinden, sind von der Art, dass der Versuch darüber entscheiden kann.

Ich habe schon weiter oben angeführt, welche Gründe mich dazu bestimmt haben, in den in der Hitze zersetzbaren Körpern ein hohes Atomgewicht und eine grosse Anzahl von Sauerstoffatomen anzunehmen. Diese Ansicht wird vollständig durch die neuen Versuche von Liebig bestätigt und stimmt mit den Versuchen von Payen über die Stärke oder das Dextrin, mit denen von Peligot über die Zucker- und Gummiarten,

so wie endlich mit denen von Regnault über die pektische Säure überein.

Nach Berzelius behalten das Bleiamylat und das Bleidextrinat die Formel C_{24} H_{20} O_{10}, so lange sie keine Zersetzung erlitten haben. Ich habe gefunden, dass das Bleidextrinat ein Atom Wasser verliert. H. Payen hat dasselbe bei dem Bleiamylat wahrgenommen, wodurch die Formel der Stärke und des Dextrins C_{24} H_{18} O_9 wird. Payen hat seine Versuche in Folge des Briefes von Berzelius wiederholt und genau die frühern Resultate erhalten.

Nach Berzelius enthält das Bleisacharat C_{24} H_{20} O_{10}, 2Pb O, nach Peligot würde es C_{24} H_{18} O_9, 2Pb O oder vielmehr C_{24} H_{36} O_{18}, 4Pb O enthalten. Während also Berzelius seine frühere Formel des Zuckers theilt, findet sich Peligot veranlasst, sie zu verdoppeln, und während Berzelius C_{24} H_{20} O_{10} für den wasserfreien Zucker ansieht, führen die Versuche von Peligot zu dem Schlusse, dass man ein Atom Wasser davon abzuziehen habe. Ich habe in diesen Tagen die Zusammensetzung des Bleisacharats geprüft und genau die von Peligot angegebenen Zahlen erhalten.

H. Peligot hat ferner gefunden, dass das arabische Gummi ein Bleigummat giebt, welches sich genau eben so von dem früher durch H. Berzelius analysirten Bleigummat unterscheidet.

Die Formel O_{24} H_{18} O_9 gehört also dem Amylon, dem Dextrin, dem Rohrzucker und dem arabischen Gummi an, diese Körper sind isomerisch, aber ihre Zusammensetzung weicht um ein Atom Wasser von der von Berzelius angegebenen ab. Da sie nun eine ungerade Zahl von Sauerstoffatomen enthalten, so lässt sich die Theilung ihrer Formel, wie sie Berzelius vorschlägt, nicht ausführen. Im Gegentheil führt alles zu der Meinung, dass man dieselbe wenigstens für den Zucker verdoppeln müsse. Diese Thatsachen führen uns auf den Ausgangspunct des Briefes von H. Berzelius zurück und machen die Schlüsse sehr zweifelhaft, zu welchen er in Bezug auf die im Feuer zersetzbaren Säuren gelangt ist, deren Formeln er auf eine Weise darstellt, die sich eben so wenig mit den neuen Versuchen, deren Gegenstand sie gewesen sind, als mit den Ideen vereinigen lässt, zu welchen man durch die Analyse der Bleioxydverbindungen des Amylons, des Dextrins, des Zukkers und des Gummi's gelangt.

Ueberhaupt geht aus dem Briefe des H. Berzelius hervor, dass man die Substitutionstheorie bei Seite lassen soll. Diese aber ist eine empirische Regel, und so lange sie mit der Erfahrung übereinstimmt, muss man auf dieselbe Rücksicht nehmen. Hat Jemand derselben eine Ausdehnung gegeben, an die ich nicht dachte, so geht diess mich nichts an. Es bleibt nun als wesentlicher Streitpunct nur noch die Frage übrig, ob man die Existenz von organischen Säuren anzunehmen habe, die fähig sind, mehrere Atome Basis in ihren neutralen Salzen aufzunehmen, oder ob man auf Formeln dieser Art verzichten müsse?

Bis jetzt scheint die Erfahrung zu zeigen, dass die nicht flüchtigen organischen Säuren oder viele andere Körper, welche die Rolle von Säuren spielen, mehrere Atome Basis in ihren neutralen Salzen aufnehmen. Diess ist in meinen Augen durchaus Sache der Erfahrung.

Möge H. Berzelius durch Thatsachen die Möglichkeit beweisen, die Zusammensetzung des citronensauren Silberoxydes, die des wasserfreien Brechweinsteins, des gallussauren Bleioxydes anders als durch die Annahme neutraler Salze mit mehreren Atomen Basis zu erklären. Er möge uns sagen, warum keine solchen Wasserstoffsäuren existiren können, wie wir sie angenommen haben. Durch Thatsachen werden wir bald in Uebereinstimmung kommen, blosse Behauptungen können die Sache nicht entscheiden.

LXXXIV.

Ueber die Hefe und die Weingährung.

Von

T. A. Quevenne.

(Journ. de Pharm. No. VII. Juillet 1838. p. 329.)

Zweiter Theil *).

Von der Weingährung.

§. 2. Gährung erregende Eigenschaft der Bierhefe, an sich modificirt durch physische Agentien, Producte die sie durch Zersetzung des Zuckers erzeugt.

So wie die Hefe sich bei der Gährung des Bieres abscheidet, besitzt sie, wie wir bereits gesehen haben, die Gährung

*) Vergl. die Abhandlung in d. J. XIV, S. 328—349.

erregende Eigenschaft im höchsten Grade. Durch Waschen mit Wasser, um die löslichen Substanzen so viel als möglich davon abzuscheiden, habe ich die Stärke dieser Eigenschaft etwas vermindert; ich konnte sie aber nicht gänzlich vernichten, und das Waschwasser war immer ein weit weniger kräftiges Gährungsmittel. Diess beweist folgender Versuch:

5 Grammen roher Hefe wurden mit 250 Grammen destillirtem Wasser gewaschen und zu diesem Wasser wurden 30 Grammen Zucker hinzugesetzt. Die auf diese Weise gewaschenen 5 Grammen Hefe wurden mit 250 Grammen Wasser gemischt, die auch 30 Grammen Zucker aufgelöst hielten. Diese beiden Proben wurden auf einen bis auf 30° C. erwärmten Trokkenofen gebracht. Eine Viertelstunde nachher fingen sich aus der die Hefe enthaltenden Flasche Gasblasen zu entwickeln an. Nach Verlauf einer Stunde war die Gährung in vollem Gange, und sie dauerte fünf Tage lang, je nach dem Grade der Temperatur mit mehr oder weniger Stärke fort. Es war dabei ein sehr deutlicher Alkoholgeruch wahrzunehmen. Die das Waschwasser enthaltende Flasche gab erst nach vierzehn Stunden Anzeichen von Gährung, und als diese begonnen hatte, schritt sie sehr langsam vor und hielt nicht lange an. Dabei entwickelte sich nur ein schwacher Alkoholgeruch.

In andern Fällen versuchte ich die Bierhefe durch längere Waschungen gänzlich auszuziehen, ich konnte diess aber nicht erreichen, und der auf dem Filter gebliebene Hefenrückstand besass immer eine sehr grosse Energie, während das Waschwasser immer nur ein schwaches Gährungsmittel war. Das Gährung erregende Vermögen hat also seinen Sitz in dem unlöslichen kugelförmigen Rückstande und nicht in dem gelösten extractiven Theile. Da dieser Versuch nicht mit dem von Collin angestellten übereinstimmt, so habe ich ihn oft wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten, so dass ich an seiner Genauigkeit nicht mehr zweifle. Zur Unterstützung meiner Meinung kann ich übrigens folgende Stelle von Berzelius (T. VI. S. 405) anführen:

„Wird die gährende Flüssigkeit filtrirt, wenn erst der vierte Theil von der Zeitdauer der Gährung verstrichen ist, so fängt die filtrirte durchsichtige Flüssigkeit nur erst nach Verlauf einiger Zeit sich zu trüben und zu gähren an. Wird die

Flüssigkeit bei weiter vorgeschrittener Gährung filtrirt, so hört die Gährung ganz auf. Aus dieser Erfahrung folgt, dass die gefällte Portion des Klebers allein geeignet ist, die Gährung zu bewirken."

Eine Portion roher Hefe, bei der Temperatur des siedenden Wassers so weit getrocknet, dass sie brüchig wird, und mit gezuckertem Wasser in Berührung gebracht, hatte einen grossen Theil ihrer Energie verloren; sie konnte jedoch die Gährung erzeugen.

Eine andere Portion, der Temperatur des Siedens vier bis fünf Minuten mit Wasser unterworfen, hatte nicht ganz das Vermögen verloren, die Umwandlung des Zuckers in Alkohol zu bewirken, und die Gährung zeigte sich binnen zwölf bis funfzehn Stunden; sie schritt aber weit weniger kräftig vor als mit der Normalhefe.

Als sie eine Nacht einer Temperatur von 10 bis 12° unter dem Gefrierpuncte ausgesetzt wurde, schien ihre Energie nicht sehr merklich vermindert.

Die von Collin angegebene Menge Wasser und Zucker zur Erzeugung der Gährung schien mir am angemessensten zu sein, nämlich drei bis vier Theile Wasser auf einen Theil Zucker. Wenn nur $\frac{1}{8}$ Zucker darin ist, so entwickelt sich die Gährung langsamer und ihr Verlauf ist weniger regelmässig.

Die mittlere Temperatur von 20 bis 25° C., welche als die für die Gährung angemessenste angegeben wird, schien mir dem regelmässigen Fortschreiten der Erscheinung sehr günstig. Die allgemein als Grenzpunct angegebene Temperatur von 45° C., über die hinaus keine Gährung mehr stattfinden soll, ist nicht genau, wenigstens wenn von zuckerhaltigen Flüssigkeiten die Rede ist, denen Hefe zugesetzt wurde. Wirklich erleiden die Zuckerauflösungen, welche Bierhefe enthalten, wenn man sie in einen allmählig erwärmten Trockenofen bringt, eine um so deutlichere Gährungsbewegung, je mehr die Temperatur sich 55° C. nähert. Die Gasentwickelung ist alsdann schnell, stürmisch und bei Annäherung des Ohres hört man das geringe Geräusch oder Tönen deutlich, welches gewöhnlich die Gährung begleitet. Es war aber für mich überraschend, dass, wenn man die Temperatur dadurch, dass man das Gefäss in's Wasserbad setzt, noch höher steigert, die Gährung nicht aufhört. Gegen 60° C. lässt

die Gasentwickelung zuweilen nach, aber ungefähr bei 75 oder 80° beginnt sie von Neuem wieder mit Stärke und dauert nachher mit reissender Geschwindigkeit bei der Temperatur des kochenden Wassers mehrere Stunden lang fort, worauf sie ganz aufhört. Nach Anstellung dieser merkwürdigen Beobachtung blieb noch zu untersuchen übrig, ob die bei dieser hohen Temperatur entstehenden Producte noch Alkohol und Kohlensäure wären.

Ich setzte daher 30 Grammen Hefe zu 700 Grammen Wasser, worin 200 Grammen Zucker aufgelöst waren. Ich brachte das Ganze in eine Retorte, die schon zum voraus zur Destillation eingerichtet worden war. Ich setzte es mehrere Stunden einer Temperatur von 15° C. in der Absicht aus, dabei den Anfang der Gährung zu bestimmen. Als diese gehörig hergestellt war, brachte ich die Retorte in ein Wasserbad und steigerte nach und nach die Temperatur bis zum Siedepuncte. Während der ganzen Zeit ging die Gasentwickelung fort; bald wurde sie nach und nach schwächer, nachher hörte sie ganz auf. Die der Destillation unterworfene Flüssigkeit gab 150 Grammen eines Productes, welches am Centesimalareometer bei einer Temperatur von 5° $2\frac{1}{2}$ zeigte.

Es ist nicht nöthig, dass die Gährung schon im Gange ist, um das in Rede stehende Phänomen hervorzubringen. Es erfolgt sehr gut, wenn die Temperatur schnell bis auf 50° C. gesteigert wird. Ein dem vorigen ähnliches Gemenge wurde, sobald es gemacht war, einer zwischen 50 und 55° C. erhaltenen Temperatur in einer zur Destillation eingerichteten Retorte, um den Verlust des Alkohols zu vermeiden, ausgesetzt. Die Gährung kam in kurzer Zeit in vollen Gang, dauerte vier Stunden und hörte nachher völlig auf. Das Product, welches einen faden und kaum alkoholischen Geruch besass, wurde der Destillation so lange unterworfen, bis 375 Grammen Product erhalten worden waren. Diess zeigte bei 50° ½ Grad des Centesimalareometers an.

Ein ähnliches in denselben Verhältnissen gemachtes Gemenge, das ich aber bei einer Temperatur von 35° C. fünf Tage lang gähren liess, gab bei der Destillation ein Product, welches 575 Grammen wie das vorige wog, das an dem Centesimalareometer bei 5° $17\frac{1}{2}$ anzeigte.

Wir sehen an diesen Beispielen, dass, wenn die zwischen 50 und 100° C. erfolgende Gährung schnell vor sich geht, sie nicht von langer Dauer ist, und dass, was besonders wichtig ist, sich bei dieser hohen Temperatur kein Alkohol zu bilden scheint. Wenn sich bei diesen Versuchen wirklich ein wenig bildet, so lässt sich annehmen, dass er gleich im Anfange der Operation, und während die Temperatur noch nicht sehr hoch war, sich erzeugte.

Der Rückstand dieser Destillationen schien mir weder mehr noch weniger sauer als der der gewöhnlichen Gährungen. Sie boten mir nichts Besonderes dar, ausgenommen einen faden Geruch, ähnlich dem des gequetschten frischen Grases.

Um zu wissen, welches Gas sich in dem in Rede stehenden Falle entwickele, nahm ich zwei andere ähnliche Gährungen vor, indem ich an den Hals der Retorte eine Röhre anfügte, welche in eine Eprouvette hineinging, worin sich eine Auflösung von Aetzkali befand. Ich setzte die Flüssigkeit allen Wärmegraden von 15 bis 100° innerhalb sechs Stunden aus. Die Gasentwickelung wurde während dieser ganzen Zeit nicht unterbrochen, und nach dem Zeitpuncte, wo aus dem Apparate die Luft vertrieben worden war, wurde das Gas beständig durch die alkalische Auflösung absorbirt. Das sich unter dem Einflusse des Gährungsmittels während der Zersetzung des Zuckers entwickelnde Gas ist also immer Kohlensäure, welcher Temperaturgrad auch immer stattfinden mag.

So weit war ich mit meinen Versuchen gekommen und ich wollte eben untersuchen, was aus dem Stickstoffe des Fermentes während der Gährung würde, als ich von den noch nicht bekannt gemachten Versuchen Dubrunfault's Kenntniss erhielt, denen zufolge dieser Stickstoff in Ammoniak verwandelt wird. Wirklich sah ich, dass das Product der Gährung, zur Syrupconsistenz abgedampft und mit etwas Aetzkaliauflösung in eine Eprouvette gebracht, eine Ammoniakentwickelung anzeigt, die sich vermittelst Lackmuspapier wahrnehmen lässt.

Ich wiederholte auch Thénard's Versuch, welcher beweist, dass das Ferment, nachdem es die Gährung erregt hat, keinen Stickstoff mehr hat. Nun ist es nach diesen beiden Thatsachen ganz einleuchtend, dass der Stickstoff des Fermentes während der Umwandlung des Zuckers in Alkohol zur Bildung

von Ammoniak dient, welches sich mit den in der Flüssigkeit vorhandenen Säuren verbindet *).

§. 3. *Untersuchung des Einflusses gewisser chemischer Agentien auf die Gährung.*

Bei Anstellung der in dieser Paragraphe enthaltenen Versuche setzte ich mir zweierlei vor: Erstlich, den günstigen oder schädlichen Einfluss zu bestimmen, den gewisse Körper auf die Gährung ausüben; zweitens, zu versuchen, einiges Licht über die Natur des Fermentes zu verbreiten.

Die zu diesen Versuchen angewandte Hefe war blos mit kaltem Wasser gewaschen worden, um sie von fremden Substanzen zu befreien. Hinsichtlich derjenigen Versuche, bei denen ich keine bestimmten Mengen angegeben habe, will ich ein für allemal bemerken, dass ich die angewandt habe, welche sich in dieser Abhandlung bei dem Terpentinöl vorfinden, d. h. 60 Grammen Wasser, 20 Grammen Zucker, 1 Gramme Hefe, während die dem Versuche unterworfene Substanz 6 Gran betrug, wenn sie fest, 6 Tropfen, wenn sie flüssig war.

Die Hefe, mit Alkohol von 36° R. vierundzwanzig Stunden lang in Berührung gebracht, nachher getrocknet, um die Verdampfung der Flüssigkeit zu bewirken, erzeugte noch die Gährung, aber erst nach Verlauf eines Tages, so wie auch nur langsam und schwach.

6 Tropfen Terpentinöl, mit 60 Grammen Wasser, 20 Zucker, 1 Hefe zusammengebracht, verhinderten die Gährung völlig.

Auf dieselbe Weise angewendetes Kreosot erzeugte ganz dasselbe Resultat. Es fanden gar keine Anzeichen von Gährung statt.

Die starken Mineralsäuren üben im Allgemeinen einen ungünstigen Einfluss auf die Gährung aus, oder hindern sie

*) Es würde sehr interessant für die Wissenschaft und vornehmlich für die Gewerbe sehr nützlich gewesen sein, gehörig zu untersuchen, welches die günstigste Temperatur und die günstigsten Umstände zur Entwickelung des Alkohols während der Gährung sind, aber die kalte Jahreszeit setzte mir bei diesen Versuchen Hindernisse entgegen, die noch ausserdem nach einem grossen Maassstabe und mit grossen Mengen von Flüssigkeiten angestellt werden müssten.

selbst gänzlich. Ich brachte in drei Fläschchen, von denen jedes die oben angegebenen Mengen Wasser, Hefe und Zucker enthielt, Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, jede zu sechs Tropfen. Nachdem sie drei Tage lang einer Temperatur von 30° C. ausgesetzt worden waren, zeigten sich keine Spuren von Gährung.

Bei einem ähnlichen mit Phosphorsäure in demselben Verhältnisse auf die nämliche Weise angestellten Versuche wurde die Gährung nicht völlig verhindert; sie ging aber langsam vor sich und hörte nach zwei Tagen auf.

Bei zwei andern Versuchen, wobei die Menge der Phosphorsäure bis auf 10 und 20 Tropfen betrug, zeigten sich anfangs Spuren von Gährung, sie hörte aber nach Verlauf eines Tages auf.

Arsenige Säure zu 6 Gran, mit Wasser eingerührt und mit der Hefe gemengt, machte den Gang der Gährung etwas langsamer, hinderte ihn aber nicht.

Gewisse organische Säuren begünstigen die Gährung, wenn sie nicht in zu grosser Menge vorhanden sind, während andere schaden.

Mit den angegebenen Mengen und der Essigsäure zu 10° (Weinessig von Mollerat) angestellte Versuche gaben folgende Resultate: Bei zwei Versuchen mit 5 und 10 Tropfen dieser Säure ging die Gährung schnell und lebhaft vor sich. Andere zu derselben Zeit mit 20, 40 und 80 Tropfen dieser Säure angestellte Versuche gaben keine Spuren von Gährung.

Milchsäure in concentrirter Auflösung in denselben Mengen angewendet, erzeugte fast die nämlichen Resultate wie die Essigsäure.

Die Weinsteinsäure und Citronensäure zu 6 Gran, immer zu denselben Mengen angewendet, waren der Gährung nachtheilig, hinderten sie aber nicht.

Da Collin beobachtet hatte, dass der Weinstein die Gährung begünstige, so liess sich daraus vermuthen, dass, wenn man die angewandte Portion Weinsteinsäure vermindere, diese dem Fortschreiten der Gährung nicht mehr schaden oder sie selbst begünstigen würde. Weiter unten werden wir wirklich die Gährung unter dem Einflusse des Weinsteins mit Geschwindigkeit fortschreiten sehen.

Der Gerbstoff schien nicht viel Einfluss auf den Gang der Gährung zu äussern. Bei drei mit den oben angegebenen Men-

gen und 6 Gran Gerbstoff angestellten Versuchen schritt die Gährung den ersten Tag mit etwas weniger Lebhaftigkeit vor als die normalen Gährungen, die zur Vergleichung dienten; die folgenden Tage aber wurden nur noch wenig merkliche und zweifelhafte Unterschiede zwischen ihnen bemerkt.

Während eine dieser Auflösungen des Gerbstoffes in voller Gährung war, filtrirte ich eine kleine Portion ab, welche ich in eine Auflösung von Gallerte goss. Diese wurde sehr reichlich gefällt, was beweist, dass bei diesem Versuche der Gerbstoff nicht zerstört worden war und dass die Gährung ungeachtet seiner Anwesenheit sehr gut erfolgen kann. Diess gilt natürlich nur von einer Flüssigkeit, die vor dem Hinzusetzen des Gerbstoffes schon ganz gebildetes Ferment enthält, und nicht von solchen, welche blos die zur Erzeugung des letztern geeigneten Elemente enthalten, wie ein Aufguss von Gerste, eine Eiweissauflösung.

Die Oxalsäure hindert die Gährung gänzlich. Ich wiederholte den Versuch zweimal in Vergleich mit Weinsteinsäure und Citronensäure, und jedesmal zeigte die Flüssigkeit keine Spur von Gährung.

Die officinelle Blausäure zu 4 Grammen, bei den angegebenen Mengen angewendet, hindert die Gährung auch gänzlich.

Die Alkalien äussern auf die Gährung einen schädlichen Einfluss, der aber durch die in der Flüssigkeit eintretenden Veränderungen wieder aufgehoben wird.

Ich stellte zwei Versuche an, indem ich zu den oben angegebenen Mengen 6 Gran einer concentrirten Auflösung von Aetzkali anwandte. Die Flüssigkeit zeigte eine stark alkalische Reaction. Es zeigte sich während eines Tages keine Spur von Gährung, sie erfolgte aber nach sechsunddreissig Stunden und schritt mit grosser Lebhaftigkeit und ohne Unterbrechung fort. Es wurde die Bemerkung gemacht, dass die anfangs alkalische Flüssigkeit neutral wurde, nachher in dem Augenblicke etwas sauer, wo die Gährung sich deutlich zeigte. Nachher nahm die saure Beschaffenheit immer mehr zu. Bei andern Gährungen mit Zusatz von Alkali bewirkte ich in wenig Augenblicken die Gährung durch Hinzusetzen von Essigsäure, so dass das Kali übersättigt wurde. Die Gährung kann selbst durch solche Manipulationen schnell durch ein Alkali gehemmt, nachher aber

durch Hinzusetzen von Essigsäure wieder in Gang gebracht werden. Nach diesen Thatsachen ist es also klar, dass die Anwesenheit einer geringen Menge Säure der Gährung sehr günstig sei, und es scheint in der Flüssigkeit vor der Umwandlung des Zuckers in Alkohol zuerst eine Modification einzutreten, wodurch gewisse Säuren darin entwickelt werden, unter denen sich die Milchsäure befindet. Wirklich hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dass in der Zwischenzeit bis zum ersten Eintreten der Gährung eine Flüssigkeit immer mehr und mehr sauer wird.

Schon Robiquet hatte diese Entwicklung von Säuren in dem Zeitpuncte, welcher der Gährung vorausgeht, beobachtet. In dem *Dictionnaire technologique*, unter dem Artikel *Ferment* S. 510, setzt er, nachdem er die verschiedenen Meinungen erörtert hat, welche über die die Gährung erzeugende Ursache aufgestellt worden sind, hinzu: Ich kann nichts mit Gewissheit darüber sagen, ob die saure Beschaffenheit eine zur Erzeugung der Gährung nothwendige Bedingung sei; das aber kann ich behaupten, dass durch Verhinderung des Sauerwerdens vieler Körper auch ihre freiwillige Zersetzung gehindert wird. Ich glaube daher, dass, was die Weingährung betrifft, meine Versuche Robiquet's Behauptung ausser Zweifel stellen.

Seit undenklichen Zeiten war es vermöge einer Volksüberlieferung in Burgund bekannt, dass ein gewisses rothes Pulver, in die Kufe geworfen, die Gährung des Weines hemmen könne. Valli fand, dass dieses Pulver nichts Andres als rothes Quecksilberoxyd sei *). Collin hat auch seinerseits später diese Wirkung des Quecksilberoxydes wahrgenommen. Nicht alle Oxyde besitzen diese Eigenschaft. Die Bleiglätte z. B., die ich in Vergleichung mit dem Quecksilberoxyde versucht habe, übte keinen schädlichen Einfluss auf den Gang der Gährung aus.

Unter den Salzen äusserten der Weinstein, das essigsaure Kali, das schwefelsaure Natron, in den oben angegebenen Verhältnissen angewendet, keinen ungünstigen Einfluss auf den Verlauf der Gährung. Diese Versuche schritten alle neben denen, die mir als Vergleichungspunct dienten, mit grosser Lebhaftig-

*) *Bulletin de Pharmacie, tome VI. p. 412.*

keit fort, und wenn die hinzugesetzten Salze einigen Einfluss äusserten, so war er eher günstig als schädlich.

Das kohlensaure Natron verzögert das Eintreten der Gährung, offenbar wegen seiner alkalischen Beschaffenheit.

Der Alaun und das neutrale essigsaure Bleioxyd beeinträchtigten die Gährung, ohne sie jedoch zu hindern.

Das essigsaure Kupferoxyd und das Quecksilberchlorid hinderten sie gänzlich.

In einem Briefe Laubert's (*Bulletin de Pharmacie, tome VI. p. 411*) findet man, dass der Calomel die Weingährung hindere. Als der Versuch mit 6 Gran höchst fein zertheiltem Calomel (*Calomel à la vapeur*) auf die oben angegebenen Mengen wiederholt wurde, gab er ein ganz anderes Resultat, die Gährung erfolgte sehr gut und ohne alle Verzögerung. Dieses Salz ist also ohne bedeutenden Einfluss auf den Gang der Gährung.

Ich versuchte auch die Wirkung verschiedener organischer Substanzen, indem ich vorzugsweise Gifte wählte.

Das Strychnin, zu 6 Gran angewandt, machte, wenn es lange mit Wasser zerrieben wurde, um so viel als möglich davon aufzulösen, die Flüssigkeit etwas alkalisch, und die Gährung zeigte sich nicht. Als aber die Flüssigkeit sauer wurde, so schritt sie wie gewöhnlich mit Lebhaftigkeit fort. Da ich demnach vermuthete, dass das Strychnin anfangs der Gährung einzig und allein wegen seiner alkalischen Eigenschaft nachtheilig gewesen sei, und nicht weil es als Gift gewirkt hatte, so wiederholte ich den Versuch, indem ich eine kleine Menge Essigsäure hinzusetzte. Alsdann hatte die Gährung einen normalen Verlauf.

Das Morphin übt nicht so viel Einfluss auf die Gährung wie das Strychnin aus. Allein und ohne Zusatz von Säure angewandt, verzögerte es ihren Verlauf nicht merklich. Wurde es mit Essigsäure übersättigt, so äusserte es keine schädliche Wirkung.

Zerstossener *semen staphysagriae* in 1 Quentchen hatte keinen Einfluss auf die Gährung. Diess stimmt mit der in Laubert's bereits angeführten Briefe angegebenen Beobachtung überein.

Der Harnstoff schien keinen Einfluss auf die Gährung zu

haben, er scheint aber zum Theil zerstört zu werden und Ammoniak zu erzeugen. Da dieser Versuch eine sehr grosse Wichtigkeit hinsichtlich der Ausziehung des Harnstoffes im diabetischen Urine hat, so will ich ihn etwas weitläufiger beschreiben.

Ich unterwarf ein Gemenge von 90 Grammen destillirtem Wasser, 20 Zucker, 0,50 krystallisirtem Harnstoffe, 4 frischer Hefe der Gährung. Nach der Gährung filtrirte ich die Flüssigkeit und unterwarf sie einer gelinden Abdampfung auf dem Trockenofen. Die röthlich-gelbe, durchsichtige, etwas scharfe, noch ein wenig zuckerhaltige Extractivmasse, welche dadurch entstand, wurde in der Wärme mit Alkohol von 96 Centesimalgraden behandelt, und diese Auflösung wurde ebenfalls auf dem Trockenofen abgedampft. Da der neue Rückstand noch sehr reichlich und zuckerhaltig war, so wurde er wieder mit Alkohol von demselben Grade und kalt behandelt, indem er lange zerrieben wurde, um der Entfernung des Harnstoffes, wenn etwas davon vorhanden wäre, gewiss zu sein.

Das neue Product der Abdampfung dieser Flüssigkeit war eine gelbe, weiche Extractivschicht, mit einem Geruche, der an Bouillontäfelchen erinnerte, von einem angenehmen, etwas zukkerartigen Geschmacke, der keineswegs kühlend oder salzig war, und wog 2,39.

0,70 von diesem Extract wurden in sehr wenig destillirtem Wasser aufgelöst, so dass daraus eine syrupartige Auflösung entstand, welche in eine Röhre gebracht und nach und nach mit zwei Theilen Salpetersäure, die von salpetriger Säure frei war, versetzt wurde. Es entwickelten sich viel Gasblasen, wie diess in gleichem Falle bei dem Harnstoffe geschieht, aber ohne dass sich Krystalle erzeugten. Nachdem diese Flüssigkeit in ein Frostgemenge gebracht worden war, fand sich den folgenden Tag eine Gruppe von drei bis vier dicken, kurzen Nadeln darin, die unter dem Mikroskope das Aussehen von Prismen mit rauher Oberfläche hatten, wie diess oft beim salpetersauren Harnstoffe der Fall ist. Ein Theil des zurückbleibenden Extractes, mit einigen Tropfen Aetzkaliauflösung in eine kleine Flasche gebracht, bläute rothes Lackmuspapier das an den Stöpsel befestigt wurde, in einigen Augenblicken zum Beweis, dass sich Ammoniak entwickelte. Diess beweist

jedoch nicht völlig, dass der Harnstoff in dieses Alkali oder in kohlensaures Alkali verwandelt worden sei, weil wir gesehen haben, dass sich schon bei der Gährung Ammoniak erzeugt und dass andrerseits die Aetzkaliauflösung, wenn sie einige Augenblicke mit dem Harnstoffe in Berührung ist, etwas Ammoniak bildet. Da indessen die Entwickelung dieses Alkali's bei dem in Rede stehenden Versuche fast plötzlich war und die Menge davon ziemlich gross, so lässt sich glauben, dass ein Theil der Zersetzung des Harnstoffes beigemessen werden muss. Uebrigens habe ich Herrn Dumas die Meinung äussern hören, dass der Harnstoff bei der Gährung in kohlensaures Ammoniak umgewandelt werde. Gewiss ist, dass ich nach der Gährung nur eine sehr geringe Menge des Harnstoffes wieder gefunden habe, der ursprünglich in der Flüssigkeit vorhanden war.

Ich muss noch bemerken, dass, wenn bei diesem Versuche der Rückstand von der Abdampfung der gegohrnen Flüssigkeit so beträchtlich war, diess dem Umstande beigemessen werden muss, dass ein wenig nicht zerstörter Zucker zurückgeblieben war, was übrigens der angenehme und zuckerartige Geschmack dieses Extractes anzeigte; aber diese zurückbleibende sehr geringe Menge Zucker war gewiss zu gering, als dass er die Abscheidung des Harnstoffes hätte hindern können.

§. 4. Allgemeine Betrachtungen über die Umstände, unter denen sich das Ferment bildet. Seine Natur und sein Verhalten.

Wenn wir uns das Phänomen der Gährung zu erklären und uns von der Art Rechenschaft zu geben suchen, wie das Ferment entsteht und die Zersetzung des Zuckers bewirkt, so treffen wir auf eine um so grössere Schwierigkeit, als das Phänomen dem Geheimnisse der Lebenskraft sich anzuschliessen scheint.

Eine grosse Anzahl thierischer Substanzen, wie Eiweissstoff, Faserstoff, Käsestoff, das Serum des Blutes etc., ferner die stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe, wie Kleber, Eiweiss, eignen sich sehr zur Erzeugung desselben. Es scheint, wie schon Collin bemerkt hat, dass die stickstofffreien Substanzen die Gährung nicht bewirken können. Vergebens habe ich sie durch

das Satzmehl von Arrow-root, von Kartoffeln, durch Gummi, Mannit, Salicin zu bewirken gesucht. Mit Tapioca vermochte ich zwar eine langsame und nicht stetige Gährung zu erzeugen; da aber diesem Satzmehle nicht so wie den andern die Extractivstoffe entzogen zu sein scheinen, so schrieb ich die Gährung vielmehr diesen als dem Satzmehle selbst zu. Man begreift leicht, dass, da der Stickstoff ein nothwendiges und unerlässliches Element des Fermentes ist, die Substanzen, denen er gänzlich fehlt, dasselbe nicht erzeugen können.

Jedoch ist es nicht hinreichend, dass ein Körper stickstoffhaltig ist, um sich zur Erzeugung der Gährung zu eignen; denn der Harnstoff, das Strychnin, das Narcotin, mit denen in dieser Absicht Versuche angestellt wurden, blieben ganz ohne Wirkung.

In einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche Eiweissstoff oder Schleim aufgelöst enthält, sind es nicht blos diese Stoffe, welche das Ferment erzeugen. Wirklich erhielt ich, als ich eiweissstoffhaltigen Urin, Gerstenaufguss, durch Hitze gerinnen liess, ein Coagulum, das die Gährung bewirkte. Zu der Flüssigkeit, aus der ich dieses Coagulum durch Filtriren abgeschieden hatte, setzte ich Alkohol hinzu, welcher einen flockigen wenig reichlichen Niederschlag erzeugte, den ich mit Alkohol wusch, und welcher gleichfalls die Gährung bewirkte. Die zurückbleibende alkoholische Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen selbst ein Extract, welches die Gährung erregende Eigenschaft besass. Es entsteht die Frage, ob das Ferment in diesem Falle auf Kosten der drei verschiedenen Substanzen entstand, oder ob diese mit einer besondern stickstoffhaltigen Substanz durchdrungen zurückgeblieben sind, welche sich in den meisten organisirten Körpern findet und welche für sich allein zur Erzeugung des Fermentes geeignet zu sein scheint.

Ich glaube nicht, dass das Ferment in den Pflanzen ganz gebildet vorhanden sein könne, wie Fabroni die Ansicht aufgestellt hat, nachdem er das Ferment und den Traubenzucker, wie er sagt, in abgesonderten Zellen gesehen hatte. Vergebens suchte ich diese Beobachtung zu wiederholen, niemals konnte ich jedoch Fermentkügelchen in den Trauben bemerken. Wohl habe ich hier und da in den Zellen dieser Frucht Puncte oder gerundete Räume, körnig und nicht ganz so weiss, wie der

übrige Theil der Substanz war, gesehen, sie scheinen mir aber nicht dem Fermente zu gleichen. Ich schloss Traubenschnitte zwischen Glasplatten vermittelst eines Kittes ein und setzte sie dem Trockenofen in der Absicht aus, um zu beobachten, in welchem Theile der Frucht das Ferment erscheinen würde; aber sei es nun, dass dieses nur in einer grössern Masse entstehen kann, oder dass ein flüssiges Medium nöthig ist, um seinen Molecülen zu gestatten sich zu bewegen, oder dass irgend eine andre Ursache stattfindet, ich sah wenigstens niemals Kügelchen erscheinen, sondern blos rechtwinklige Prismen, ähnlich denen, die ich auf künstlichem Wege erhielt, wenn ich doppelt weinsteinsaures Kali krystallisiren liess. Uebrigens will ich durchaus nicht behaupten, dass die das Ferment erzeugende Substanz nicht abgesondert in den Zellen der Trauben vorhanden sein könne. Um meine Ueberzeugung hinsichtlich dieses Gegenstandes festzustellen, hätte ich diese Frucht länger und in verschiedenen Zeitpuncten ihres Wachsthumes beobachten müssen, während ich sie nur in völliger Reife gesehen habe. Es trug dazu bei, mich hinsichtlich dieses Gegenstandes vorsichtig zu machen, dass Raspail seinerseits behauptet hat, er habe den Traubenzucker in den Gefässen gefunden, welche das Gerüste und Gewebe derselben bilden, und keineswegs in dem klebrigen Fleische *).

Ich bin nicht viel glücklicher gewesen, als ich das Ferment im Augenblicke seiner Entstehung in andern Fällen beobachten wollte. Mehrere Male habe ich Folgendes bemerkt: Wenn eine durchsichtige Flüssigkeit, welche die zur Entwickelung der Weingährung nöthigen Elemente enthielt, einer Temperatur von 20 bis 25° C. ausgesetzt wurde, so trübte sie sich sogleich. Untersucht man sie alsdann unter dem Mikroskope, so bemerkt man darin eine sehr grosse Menge kleiner länglicher Körper und kleiner schwarzer Puncte isolirt oder zu linienartigen Reihen verbunden, während alle diese Gegenstände höchstens einen Durchmesser von $\frac{1}{800}$ Millimeter hatten. Nach Verlauf einer veränderlichen Zeit, die zuweilen mehrere Stunden dauert, zuweilen einen oder mehrere Tage, sieht man sehr blasse Kügelchen, mit einem nicht sehr deutlichen Umkreise,

*) *Chimie organique, p. 297.*

farblosem Mittelpuncte, einfarbig, isolirt oder zu kleinen Haufen oder Schnuren vereinigt erscheinen; diess sind die Hefenkügelchen. In dem Augenblicke, wo man anfängt sie zu bemerken, haben sie schon ihre gewöhnliche Grösse, und man sieht sie nicht bei dem weitern Fortschreiten der Gährung an Volumen zunehmen, sie erscheinen neben einander mit ihren gewöhnlichen verschiedenen Durchmessern, sie werden nicht allmählig kleiner, bis zu der Dimension der kleinen Puncte, von denen ich gesprochen habe, was geschehen müsste, wenn diese letztern nur kleine Hefenkügelchen wären, die erst nach und nach eine vollkommne Entwickelung erhielten. Es schien mir, als ob diese kleinen Puncte oder Fäserchen nicht direct zur Bildung des Fermentes beitrügen.

Ich konnte beständig in der Flüssigkeit Hefenkügelchen entdecken, ehe diese noch sichtbare Spuren von Gährung, d. h. Gasentwickelung, gezeigt hatte, so dass ich glaube, man könne annehmen, das Kügelchen bewirke die Gährung, und nicht letztere erzeuge das Kügelchen. Die von mir bereits erwähnte Beobachtung von diesen letztern ähnlichen Kügelchen, welche sich in einem nicht zuckerhaltigen Urin bilden, ist dieser letztern Ansicht günstig. Es ist jedoch offenbar, dass der Zukker die Erscheinung dieser Kügelchen sehr begünstigt. So bilden sie sich z. B. weit geschwinder in einem zuckerhaltigen Urine als in einem zuckerfreien. Ich habe das Ferment, ohne Hoffnung es aufzufinden, unter Umständen aufgesucht, wo alte Schriftsteller angenommen hatten, dass dabei eine Gährung stattfinde, nämlich bei der Verdauung.

Die Nahrungsmittel und die schleimigen Körper, welche die Schleimhaut des Magens eines Kaninchens bedecken, zeigten mir keine Kügelchen dieser Art. Ich habe sie auch nicht in dem Chylus des Pferdes gesehen.

Da die Diastase in ihrer Art, auf das Satzmehl zu wirken, etwas zeigte, was der Wirkung des Fermentes auf den Zucker analog ist, so untersuchte ich sie auch unter dem Mikroskope. Ich nahm zu diesem Zwecke ein Korn gekeimter Gerste, dessen Keim beinahe die Länge des Gerstenkornes hatte. Anfangs untersuchte ich das Federchen und Würzelchen besonders. Ich bemerkte aber nur Kügelchen, welche ganz das Aussehen der

kleinen Kügelchen der Getreidestärke hatten. Nachher untersuchte ich das ganze Gerstenkorn von der Spitze bis zur Basis, und ich sah darin ein Gemenge von dicken eiförmigen und von kleinen runden Kügelchen, ganz wie bei der nicht gekeimten Gerste. Es bildet sich also während der Gährung kein Körper, der hinsichtlich seiner physischen Eigenschaften mit dem Fermente Aehnlichkeit hätte.

Welches ist nun die Natur des Fermentes?

Es ist gewiss, dass das Ferment nicht den chemischen Stoffen analog ist, wie man bisher glaubte, es ist vielmehr ein organisirter Körper von einer neuen Bildung. Es entsteht nun die Frage, ob die Kügelchen, aus denen es besteht, sich mit den organischen aber unwirksamen Kügelchen der Stärke vergleichen lassen, oder ob sie in einer Art von Vegetation bestehen, nach der Ansicht Cagniard-Latour's*), F. Kützing's

*) Kurze Inhaltsanzeige der Abhandlung Cagniard-Latour's (*Comptes rendus de l' Institut*, 1837 p. 906): 1) Die Bierhefe ist eine Zusammenhäufung kleiner kugelförmiger Körper, welche fähig, sich wieder zu erzeugen, und folglich organisirt sind, und nicht eine unthätige oder rein chemische Substanz, wie angenommen wurde.

2) Die Körper scheinen zum Pflanzenreiche zu gehören und erzeugen sich auf zwei verschiedene Weisen wieder.

3) Sie scheinen nur in so fern auf eine Zuckerauflösung zu wirken, als sie Leben haben, woraus man schliessen kann, dass sie wahrscheinlich durch irgend eine Wirkung ihrer Vegetation Kohlensäure in dieser Auflösung entwickeln und sie in eine geistige Flüssigkeit verwandeln. Ausserdem habe ich gezeigt, setzt Cagniard-Latour hinzu, dass die Hefe, als eine organisirte Substanz betrachtet, vielleicht die Aufmerksamkeit der Physiologen in folgender Hinsicht verdient:

a) Dass sie unter gewissen Umständen mit einer grossen Geschwindigkeit, selbst mitten in Kohlensäure, wie in dem Bottich der Brauer, entstehen und sich entwickeln kann.

b) Dass ihre Art der Wiedererzeugung besondere Umstände von einer Art darbietet, die an anderen mikroskopischen Producten noch nicht beobachtet worden ist, welche aus isolirten Kügelchen zusammengesetzt sind.

c) Dass sie durch eine sehr beträchtliche Erkältung nicht getödtet wird, eben so wenig wie durch Entziehung von Wasser.

und Schwann's, oder endlich ob es ein kleines Thierchen, eine Monade ist, wie Desmazières *) glaubt.

*) Man findet in den *Annales des sciences naturelles*, t. X. S. 43. eine Arbeit von Desmazières vom Jahre 1826 über die Vegetationen, welche sich in den verschiedenen Flüssigkeiten oder auf der Oberfläche gewisser feuchter Körper bilden. Desmazières sah, beschrieb und bildete Hefenkügelchen ziemlich genau ab, so dass man jetzt nur sehr geringfügige Modificationen auf seinen Platten anbringen könnte; er vermuthete aber durchaus nicht die Rolle, welche diese Kügelchen bei der Gährung spielen.

Desmazières, ganz allein mit den Gebilden beschäftigt, welche sich auf der Oberfläche feuchter Substanzen zeigen, fasste bei seinen allgemeinen Betrachtungen über diese Producte nur den Gesichtspunct der Naturbeschreibung auf und untersuchte nach und nach den Brei oder das weisse Häutchen, das er auf der Oberfläche des Bieres, des Malzaufgusses, des Weines, auf dem Rückstand der Destillation des Wachholderbranntweines, auf dem Leime, der Dinte u. s. w. sich bilden sah. Er erkannte sehr wohl, dass alle diese Producte im Augenblicke ihrer Entwickelung oval waren, weil sie sich nach und nach verlängerten, zusammenklebten und so mit Scheidewänden versehene Verzweigungen erzeugten, in deren Innern man bisweilen Granulationen wahrnahm. Es scheint mir unbestreitbar, dass unter den vom Verfasser beobachteten Kügelchen wenigstens die des Malzaufgusses wirklich zur Hefe gehören; aber ausser dem, dass er die Gährung erregende Eigenschaft übersah, liess er, glaube ich, sich einen Irrthum hinsichtlich ihrer Natur zu Schulden kommen, wenn er sagt, dass er sie sich bewegen gesehen habe, und dass er, indem er davon ausging, sie als Monaden betrachtete, aus denen er eine Gattung unter dem Namen *Mycoderma* macht, zu der er die Kügelchen des Bieres, Malzes, Wachholderbranntweines, des Mehles, des Weines als Arten rechnen zu können glaubt.

Folgende Beschreibung des auf der Oberfläche des Bieres gesammelten Häutchens zeigt, dass es Desmazière's Bemerkungen hinsichtlich des Aussehens der Kügelchen durchaus nicht an Genauigkeit fehlt.

Mycoderma cerevisiae Desmaz.

Pellicula leviter rugata leucofulva; animalcula monadina, saepius immobilia, ovoidea, inter se fere aequalia, $1/_{120}$ *millimetris longa,* $1/_{200}$ *lata, eorum aggregatione seriatim formantia fila, dissepimentis inaequalibus, conspicua. Crescit ad superficiem cerevisiae.*

Man sieht aus der Genauigkeit dieser Beschreibung, dass diese Abhandlung, obgleich bis jetzt wenig bekannt, darum doch nichts desto weniger merkwürdig ist. Wenn Desmazières sich etwa

Die Hefenkügelchen haben mir immer unbeweglich geschie-n, wenn sie äussern Ursachen der Bewegung entzogen wa-n; ich glaube daher nicht, dass Desmazière's Meinung an-nommen werden könne.

Nach Untersuchung der physischen und chemischen Ei-nschaften der Hefenkügelchen war die erste Ansicht, die ch mir darbot, sie für wirkungslos zu halten und sie mit n Stärkekügelchen zu vergleichen; man findet aber bei die-r Vermuthung bald Schwierigkeiten, wenn man an die ver-hiedenen Umstände denkt, die die Bildung beider veranlassen.

Wirklich bildet sich das Stärkekügelchen unter dem Ein-isse des Lebens eines Wesens, an dessen Dasein es gebunden t und ohne welches es niemals hätte entstehen können. Das efenkügelchen aber bildet sich in einer völlig hellen Flüssig-it, in der das Auge, vom Mikroskope unterstützt, keine festen heilchen finden kann, in einer dem Anscheine nach rein che-ischen Flüssigkeit. Wenn man nun aber annimmt, dass dieses ügelchen ein organisirter Körper sei, wo soll man die Lebens-aft, das organisirende Vermögen, das es gebildet hat, finden, enn nicht in den Kügelchen selbst? wenn aber das Hefen-igelchen ein selbstständiges Dasein hat, so muss es sich direct ieder erzeugen können, ein Kügelchen muss ein andres Kü-lchen erzeugen können. Diess hat aber bis jetzt noch nicht utlich nachgewiesen werden können.

Indem ich daher obige Betrachtungen bei Seite setze, wel-es auch immer ihr Werth sein möge, so wie die wichtige age der freiwilligen Erzeugung, die ganz natürlich hierher hören würde, halte ich mich einzig und allein an die Beob-htung von Thatsachen, welche noch nicht hinzureichen

t sehr seiner Einbildungskraft hingegeben hat, indem er von der ierischen Natur der Bierkügelchen spricht, wenn er ihre vornehm-e Eigenschaft verkannt hat, die, die Gährung zu bewirken, so ist doch nichts desto weniger wahr, dass er nach Löwenhoeck zu-st das Ferment beschrieben und abgebildet habe; denn Astier, elcher in dem *Bulletin de Pharmacie*, *tome VI.*, die Gährung der nwesenheit von Insecten beimisst, hatte sie durchaus nicht gesehen, hatte das Ferment nicht unter dem Mikroskope beobachtet, und ine Behauptung ist ganz aus der Luft gegriffen und beruht auf inen wahrscheinlichen Thatsachen.

scheinen, um seine Meinung über die Natur des Fermentes mit Gewissheit aussprechen zu können *).

Vermöge welcher Kraft, nach welchen Gesetzen erzeugt das Ferment die Zersetzung des Zuckers?

Ich glaube nicht, dass man sagen könne, es geschehe vermittelst der Kraft, welche Berzelius die katalytische nennt. Es findet in der That zwischen der Wirkungsart des Fermentes und der des Platinpulvers auf Alkohol, des Faserstoffes auf oxygenirtes Wasser keine Aehnlichkeit statt. Die Körper, von denen ich spreche, bewirken die Trennung der Elemente dieser Zusammensetzungen, ohne selbst die geringste Veränderung zu erleiden, während bei der Umwandlung des Zuckers in Alkohol das Ferment bedeutend modificirt wird und eins seiner Elemente, den Stickstoff, gänzlich abgiebt.

Das Ferment kann sein desorganisirendes Vermögen auf den Zucker nur während einer gewissen Zeit ausüben, nach deren Verlauf die Eigenschaft schwächer wird und sich allmählig verliert. Es besitzt die charakteristische Wirksamkeit nur vorübergehend und nur so lange, als es weder dem Trocknen noch dem Kochen unterworfen wurde. Diess sind zwei Charaktere, welche den organisirten und mit Leben begabten Körpern angehören, denen es sich noch durch seine sehr complicirte Natur nähert.

Die Anwesenheit gewisser freier organischer Säuren scheint nothwendig zu sein zur Entwicklung der Weingährung, und die Alkalien hemmen sie. Ueberall finden wir bei dem Acte der Vegetation saure Producte, und es ist mir nicht bekannt, dass man die Anwesenheit freier Alkalien jemals dabei bemerkt habe.

Gay-Lussac und Collin haben bemerkt, dass die Elektri-

*) Robiquet hat ohne Zweifel das Richtige geahnet, wenn er in dem angeführten Werke, indem er von den die Gährung hemmenden Körpern spricht, sagt: „Könnte man nicht sagen, dass es hier nothwendige Schöpfungen giebt, die durch den Einfluss dieser kräftigen Agentien gehindert oder zerstört werden? Wie dem auch sein mag, so bestätigen diese Beobachtungen uns von Neuem, dass die Weingährung für uns noch unter die Zahl der Mysterien der Chemie gehöre.“

statt die Gährung begünstige. Dasselbe Agens beschleunigt das Keimen.

Das beständige von dem Phänomen der Weingährung unzertrennliche Product ist Entwickelung von Kohlensäure. Alle Pflanzen entwickeln während der Nacht dieses Gas.

Man findet in der Wirkungsart der Gifte auf diesen Körper noch eine Aehnlichkeit, welche für die Annäherung an die Pflanzen spricht. Wirklich sehen wir, dass Terpentinöl, Blausäure, Aetzsublimat, essigsaures Kupferoxyd das Eintreten der Gährung hindern. Nun weiss ich aber, sowohl nach dem, was darüber in der Physiologie der Pflanzen bekannt ist, als nach den noch nicht herausgegebenen Versuchen Bouchardat's, dass diess gerade dieselben Körper sind, welche die Pflanzen am besten vergiften, während das Morphin, das Strychnin, die der Gährung nicht schadeten, gleichfalls ohne Einfluss auf die Vegetation sind.

Andrerseits aber lässt sich nicht annehmen, dass ein organisirtes und lebendes Wesen einen Act seiner Existenz bei einer Temperatur vollbringe, die mehrere Stunden lang 100° betrug.

Endlich habe ich sehr wohl bemerkt, dass die Hefenkügelchen in ihrem Innern Granulationen zu enthalten scheinen und dass sie zuweilen auf der Seite ein zweites kleines Kügelchen tragen, welches aus dem erstern hervorzugehen scheint. Ich habe aber noch nicht zu der Gewissheit gelangen können, dass diess wirklich eine Art der Reproduction sei, und wiewohl ich geneigt bin, die Meinung Cagniard-Latour's, F. Kützing's und Schwann's anzunehmen und die Hefe als eine Verbindung kleiner lebender Körper zu betrachten, welche eine beginnende Vegetation darstellen, so werde ich doch darüber so lange in Zweifel bleiben, bis ich deutlich gesehen habe, dass ein Hefenkügelchen ein andres auf eine directe Weise erzeugen könne. Da mir übrigens bekannt ist, dass die von der Akademie der Wissenschaften zur Untersuchung der Arbeit Cagniard-Latour's ernannten Commissarien sich mit diesem Gegenstande beschäftigen, so glaube ich weit besser zu thun, wenn ich es ihnen überlasse, über einen so schwierigen Gegenstand ihre Meinung auszusprechen und zu bestimmen, welche

Stelle das Ferment unter den Producten der Natur einehmen solle.

Kurze Wiederholung der hauptsächlichsten Thatsachen.

1) Das Ferment ist ein Körper, der sich beständig in Form kleiner ziemlich unter einander gleichförmiger Kügelchen zeigt.

2) Diese Kügelchen scheinen stet von derselben Natur zu sein, welches auch stets ihr Ursprung sein mag.

3) Der die Kügelchen ausmachende unlösliche Theil ist geeignet, die Gährung zu erzeugen, und nicht die sie begleitenden Extractivstoffe.

4) Die Hefenkügelchen können die Zersetzung des Zuckers bewirken, nicht blos bei einer Temperatur von 10 bis 30 oder 40°, sondern selbst bei der des kochenden Wassers, mit dem Unterschiede, dass sie bei einer Temperatur unter 50 Grad den Zucker in Alkohol und Kohlensäure verwandeln, während sich über 50° kein Alkohol mehr zu bilden scheint. Das einzige Gas, welches man in beiden Fällen erhält, ist Kohlensäure.

5) Das Ferment erleidet während der Umwandlung des Zuckers in Alkohol eine bedeutende Modification, es verliert seinen ganzen Stickstoff, welcher zur Bildung des Ammoniaks verwendet wird, während seine Gährung erregende Kraft gänzlich erschöpft wird.

6) Wegen des kugelförmigen Aussehens des Fermentes und seiner hauptsächlichsten chemischen Eigenschaften muss es als ein organisirter Körper von neuer Bildung betrachtet werden. Woraus sich ergiebt, dass die Gährung nicht einzig und allein als eine Zersetzung betrachtet werden kann, sondern blos als eine Modification, welche zugleich organische und unorganische Producte erzeugt.

7) Die Umstände, unter denen die Gährung und die sie begleitenden Umstände sich entwickeln, der Einfluss einer grossen Anzahl von Körpern auf den Verlauf dieser Operation sind von der Art, dass man wirklich annehmen kann, sie rühre von einer Art von Vegetation her; diese Annahme scheint vor ihrer völligen Entscheidung noch neuer Beweise zu bedürfen.

LXXXV.

Ueber die chemische Theorie der Voltaischen Säule.

Von

G. Osann.

Wenn in einer Wissenschaft, wie in der Physik, welche wegen ihrer Gründlichkeit als Muster aufgestellt werden kann, der Fall vorkommt, dass eine Theorie, welche Jahre lang als richtig anerkannt worden ist, von Neuem in Zweifel gezogen wird, so muss man sich mit Recht darüber wundern. Da sie ihre Gründlichkeit den wissenschaftlichen Verfahren verdankt, welche in ihr angewendet werden, so muss ein solcher ungewöhnlicher Fall nicht in ihr selbst, sondern in äussern Umständen begründet sein. Im vorliegenden dürfte dieser kein anderer sein, als die magische Kraft der Autorität eines in der Wissenschaft ausgezeichneten Mannes. Die merkwürdige Säule, welche Volta sich und der Nachwelt errichtete, hatte durch ihre grossartigen Erfolge die Augen der Physiker so geblendet, dass auch die von ihm aufgestellte Theorie, obwohl anfänglich bestritten, doch nachher als richtig angenommen wurde. Die Geschichte der Theorien der Säule ist in so fern merkwürdig, als sie zeigt, wie Einseitigkeit stets zu falschen Ansichten führt. Galvani irrte, weil er die Kraft der Säule nur als Physiolog beurtheilte, und Volta verfehlte die wahre Ansicht, weil er blos die physischen Verhältnisse derselben im Auge hatte und hierüber die chemischen übersah, von welchen in neuester Zeit Faraday ihre Wirkung abzuleiten suchte.

Man hat darüber gestritten, ob die sogenannten Voltaischen Grundversuche wirklich das beweisen, was sie beweisen sollen, nämlich Elektricitätserregung durch Contact. Wenn man diese Versuche unbefangen in's Auge fasst, so muss folgender Umstand auffallend erscheinen.

Bekanntlich lässt sich der Voltaische Grundversuch auf doppelte Weise anstellen, einmal durch unmittelbare Berührung der Platten und zweitens dadurch, dass man die Platten, getrennt durch einen Isolator, mittelst eines Stückchens gebogenen Drahtes mit einander in leitende Verbindung bringt. Es springt in die Augen, dass bei letzterer Art, den Versuch anzustellen,

nicht mehr die Berührung es sein kann, denn diese ist höchst unbedeutend, welche die Elektricität hervorruft, sondern vielmehr die Leitung. Es lässt sich denken, dass das Verhältniss der beiden Platten zu einander dasselbe sei, wie das des Deckels eines Elektrophors zur Form desselben. So wie man nach Auflegung des Deckels nur dann bei dem Hinwegnehmen desselben erst freie Elektricität wahrnimmt, wenn der Deckel vorher erst ableitend berührt wurde, oder besser, wenn man die Form des Elektrophors erst mit dem Deckel in leitende Verbindung gesetzt hatte, eben so lässt sich bei obigem Versuch ein ganz gleiches Verhalten annehmen. Es hat nichts Widersinniges, sich vorzustellen, dass durch die Leitung von jeder 0 *E* der Metallplatten die eine Elektricität abgeleitet und der andern von der zweiten Platte herrührenden zugeführt und mit ihr neutralisirt werde. Hierdurch würden nun in den Platten die beiden übrigen Elektricitäten zurückbleiben.

Auf diese Weise liesse sich die zweite Art, den Versuch anzustellen, mit der ersten in Uebereinstimmung bringen.

Da die Theorie der Voltaischen Säule von den Versuchen abhängt, welche für oder gegen die Contacttheorie sprechen, so will ich eine Beurtheilung der neuesten derselben, nämlich der von Fechner und de la Rive vorausgehen lassen.

1) Zwei Platten Zink und Kupfer, mit isolirenden Handgriffen versehen, werden mit ihren glatten Oberflächen in Berührung gebracht und nach geschehener Berührung wieder getrennt. Die Platten werden hierauf mit dem Condensator in Contact gebracht und auf bekannte Weise verfahren, worauf entweder gleich nach der ersten Mittheilung, oder nach nochmaliger Wiederholung ein Ausschlag erfolgt. Ich habe diesen Versuch noch auf eine einfachere Weise angestellt. Von dem verstorbenen Mechanicus Butzengeiger in Tübingen habe ich zwei Bohnenberger'sche Goldblattelektrometer erhalten, wovon das eine oben mit einer Zink-, das andere mit einer Kupferplatte versehen ist. Für beide sind noch zwei besondere Zink- und Kupferplatten mit isolirenden Handgriffen von entsprechender Grösse vorhanden. Werden nun die beiden Platten auf die der Elektrometer gestellt und hierauf abgehoben, so schlägt das mit der Zinkplatte versehene Elektrometer positiv und das andere negativ an. Da die Körper durch Reiben elektrisch werden und

es nicht möglich ist, die Platten hinwegzunehmen, ohne dass nicht eine geringere Reibung stattfindet, so ist klar, dass diese Anstellung des Versuches denselben nicht in seiner Reinheit giebt.

2) Man berührt die Collectorplatte des condensirenden Elektroskops, wir wollen annehmen, sie sei von Kupfer, dessen Condensatorplatte mit dem Boden communicirt, mit einem Stück heterogenen Metalls, das durch einen feuchten Leiter mit dem Boden in Verbindung gesetzt ist. Nach Trennung der Communication und Aufhebung der Condensatorplatte wird ein Ausschlag erfolgen. — Auch bei diesem Versuche kann man dieselbe Einwendung machen wie beim vorigen. Es ist ferner noch zu bemerken, dass diese Combination ein Stück einer Voltaischen Kette ausmacht, also nicht geeignet ist, einen Beweis für die eine oder die andere Ansicht abzugeben.

3) Die Elektricität zweier sich berührender Platten ist da am stärksten, wo sie sich berühren. Wäre nun, sagt Fechner, die Erregung der Elektricität chemisch, so müsste sie auf allen Puncten der Platte gleich stark sein. Da diess nun nicht der Fall ist, so gebe dieser Versuch den Beweis ab, dass die Elektricität hierbei durch Berührung entstehe. Abstrahiren wir von der Art und Weise, wie durch chemischen Einfluss Elektricität hervorgerufen wird und halten uns blos an die Thatsache, so werden wir uns folgende Beurtheilung erlauben können. Offenbar muss ausser der Anziehung zwischen den Elektricitäten noch eine zwischen denselben und den Leitern angenommen werden. In Folge dieser gegenseitigen Anziehung werden sich die beiden Elektricitäten an den Berührungsstellen der Platten anhäufen, bis ein Gleichgewicht zwischen den beiden anziehenden Kräften stattfindet. Diese Thatsache kann daher bestehen ganz unabhängig von jeder Theorie.

4) Es wurde eine Säule von 50 Plattenpaaren aufgebaut. Die Säule fing unten mit einer Kupferplatte an und hörte oben mit einer Zinkplatte auf. Wurde nun die obere Zinkplatte mit einer Kupferplatte nur an einer Stelle berührt, so erfolgte, als diese nachher mit dem Condensator zusammengebracht wurde, ein positiver Ausschlag. Wurde hingegen die Zinkplatte mit ihrer ganzen Oberfläche mit der Kupferplatte berührt, so brachte diese einen negativen Ausschlag hervor. Im ersten Fall diente die Kupferplatte blos als Leiter für die in der Zinkplatte vor-

handene Elektricität, im zweiten war sie zugleich mit Erreger. Fechner nimmt an, dass die Elektricität der Kupferplatte nur der Rest der Elektricität sei, welche durch die Berührung der Zink- mit der Kupferplatte entstanden und geblieben sei, nachdem die positive Elektricität des Zinks einen Theil der negativen der Kupferplatte gebunden habe. Man sieht ein, dass nach dieser Ansicht dieser Versuch einen entscheidenden Beweis dafür abgeben würde, welche grosse Menge von Elektricität durch die Berührung entstehe. Es lässt jedoch dieser Versuch noch eine andere Erklärung zu. Das Verhältniss der Elektricität der Platten in der Voltaischen Säule zu einander ist offenbar dem zwischen dem Deckel des Elektrophors und dem Kuchen analog. So wenig nun hier eine Neutralisation der beiden Elektricitäten stattfindet, eben so wenig ist man berechtigt anzunehmen, dass eine gegenseitige Aufhebung der Elektricitäten zwischen den Platten der Säule vor sich gehe. Die Elektricitäten halten sich in gegenseitiger Spannung, aber neutralisiren sich nicht. Demnach wäre die freie Elektricität der Kupferplatte nicht der Rest, sondern die ganze Menge der durch Berührung entstandenen Elektricität.

4) Eine Kaliumkugel wurde an zwei gegenüber befindlichen Stellen mit frischen Schnittflächen versehen und in dieselbe von der einen Seite ein Stückchen Platindraht, von der andern ein Stäbchen Holz gesteckt. Wurde nun ein sehr empfindlicher Condensator mit dem Platindraht berührt, während der Experimentator das Holzstäbchen in der Hand hielt, so fand keine Wirkung auf den Condensator statt. Hielt er hingegen die Kaliumkugel unmittelbar mit der Hand, so erfolgte ein Ausschlag, so wie die Condensatorplatte mit dem Platinstäbchen berührt wurde. Der Ausschlag am Condensator war viel stärker, als man gewohnt ist, ihn unter gleichen Umständen mit Zink zu erhalten. Dieselbe Wirkung wurde erhalten, wenn das Holzstäbchen nach zuvor schwacher Befeuchtung angefasst wurde.

Begreiflicher Weise musste hier die Frage entstehen, ob dieser Erfolg nicht chemisch aus der Wirkung der Feuchtigkeit auf die Kaliumkugel zu erklären sei.

Um hierüber zu entscheiden, wurde der Versuch auf folgende Weise abgeändert. Es wurde nur die Stelle befeuchtet, an welcher das Holzstäbchen in dem Kalium stak. Hierauf wurde

nun das Stäbchen angefasst, wo es trocken war, und mit dem Platindraht der Condensator berührt. Es fand jetzt keine Wirkung statt. Hieraus geht nun zur Genüge hervor, dass die blos chemische Wirkung der Feuchtigkeit auf das Kalium keine elektrische Wirkung hervorbringt, wenigstens nicht in dem Grade, dass hierdurch der Condensator afficirt würde, und zweitens, dass völlig trockenes Holz die Elektricität nicht leitet. Der Versuch gelang auch, als anstatt des Kaliums Zink angewendet wurde. Es wurde ferner das Kalium platt gedrückt, nachdem vorher in dasselbe ein Platindraht eingefügt worden war. Hiermit wurde nun das Elektroskop berührt. Es zeigte sich jedesmal eine Reaction, indem abwechselnd bald das Kalium, bald das Platin mit der Isolirpincette gefasst und das andere Metall jedesmal mit dem Elektroskop in Verbindung gesetzt wurde.

Da diese Wirkung sich jedoch chemisch aus der oxydirenden Kraft des Sauerstoffs der Luft erklären liess, so wurde der Versuch auf folgende Weise abgeändert. Obige Combination wurde in ein kleines Gläschen gebracht und mit Steinöl übergossen. Wurde nun der Versuch während dieser Bedeckung mit Steinöl angestellt, so fand ebenfalls noch Wirkung auf das Elektrometer statt.

De la Rive, welcher von der Ansicht ausgeht, dass die oxydirende Einwirkung des Sauerstoffgases der Luft auf die Metalle die Ursache der Elektricitätserregung sei, beschreibt einen Versuch, welcher entscheidend sein würde, wenn er sich bestätigte. Er nahm zwei Zinkplatten, in den Dimensionen so gross wie die Messingplatten des Condensators, jede versehen mit einem angelötheten Stift von Messing. Von der einen Zinkplatte wurde nur die untere Fläche mit Firniss überzogen, von der andern die ganze Oberfläche, so dass nur der Stift frei blieb.

Es wurden nun beide Platten abwechselnd als Condensatorplatten angewendet. Es ergab sich hierbei, dass, wenn die Zinkplatte völlig mit Firniss überzogen war, viel minder starke Zeichen von Elektricität stattfanden, als bei Anwendung von derjenigen, deren äussere Oberfläche ganz dem directen Luftzutritt ausgesetzt war. Als die zweite Zinkplatte noch stärker mit Firniss überzogen wurde, so hörte sie endlich ganz auf, Zeichen von Elektricität zu geben.

Bei diesem Versuche hätte eigentlich das Zink durch den Contact mit dem Messing elektrisch werden sollen. Die Elektricität des Zinks hätte dann vertheilend durch den Firniss auf die Collectorplatte gewirkt, wodurch ein Ausschlag würde erhalten worden sein.

Nun fand de la Rive, dass, wenn die Zinkplatte ganz mit Firniss überzogen war, keine elektrische Wirkung stattfand, und ausserdem auch, dass, wenn der der Zinkplatte angelöthete Messingstift mit der Kupferplatte eines Elektrometers berührt wurde, dessen Zinkplatte der Experimentator in der Hand hielt, dieser ganz negativ elektrisch wurde, sich also gerade so verhielt, als wenn die Platte ganz aus Messing bestanden hätte.

Einen weitern Beweis giebt noch folgender Versuch:

Wurden beide Platten mit ihren Messingstiften berührt, so wurde die, deren Oberfläche der Luft ausgesetzt war, positiv elektrisch, und die, welche gegen die Luft geschützt war, negativ, verhielt sich also gerade wie eine Messingplatte.

Diesen Versuchen wurde jedoch von Fechner widersprochen. Unter andern führt er einen an, welcher ihnen direct entgegenläuft. Er befestigte an eine Zinkplatte einen Platindraht. Als er nun hiermit den Condensator in Berührung brachte, erhielt er constante Ausschläge, je nachdem das Platin oder das Zink damit berührt wurde. Nur behauptet er, keine verschiedenen Resultate erhalten zu haben, gleichviel, ob die Zinkplatte überfirnisst gewesen sei oder nicht.

5) Biot fand, dass Säulen aus gleichviel Plattenpaaren mit Flüssigkeiten von sehr verschiedener chemischer Beschaffenheit aufgebaut, als Flusswasser, Kochsalzauflösung, Salmiak, chlorsaurem Kali, Eisenvitriol, dieselbe elektrische Intensität der Pole am Elektrometer zeigten. Aehnliche Beobachtungen hat de la Rive gemacht, indem er fand, dass Säulen, aus gleichviel Paaren mit Flusswasser, Glaubersalzlösung, sehr verdünnter Salpetersäure geschichtet, gleiche Stärke der Elektricität am isolirten Pole zeigten.

Man sollte glauben, dass die verschiedenen Flüssigkeiten verschiedene Mengen von Elektricität erregen würden, und dass demnach die Säulen ungleiche Intensitäten zeigen müssten. Da diess nun nicht der Fall ist, so betrachtet man diese Wirkung zu Gunsten der Contacttheorie. De la Rive nimmt an, es werde

zwar durch die stärker eingreifende Flüssigkeit mehr Elektricität entwickelt, aber von den sich entwickelnden entgegengesetzten Elektricitäten vereinige sich immer wieder ein Antheli durch die Glieder selbst.

Mir scheint dieser Versuch weder für die eine noch für die andere Ansicht zu sprechen. Es ist nach der chemischen Theorie eben so räthselhaft, dass die chemische Wirkung gleich sein soll, als nach der Contacttheorie, dass dieFlüssigkeiten gleiches Leitungsvermögen haben sollen.

Wir wollen jetzt die Thatsachen zusammenstellen, welche für die chemische Theorie der Säule sprechen.

1) Nach de la Rive geben Gold und Platin, wenn sie als einfache Kette mit Wasser gebraucht werden, keinen elektrischen Strom, selbst bei Anwendung eines empfindlichen Condensators, während bei Gebrauch von Flüssigkeiten, welche diese beiden Metalle angreifen, ein solcher hervorgebracht wird, der durch den Multiplicator leicht nachgewiesen werden konnte.

2) Das elektrische Verhalten der Metalle zu einander ist verschieden je nach den Flüssigkeiten, welche dazwischen gebracht werden. Ginge die Elektricität blos von der Berührung der Metalle aus, so müsste sich ihr elektrisches Verhalten stets gleich bleiben. Fechner sucht jedoch die Anomalie dadurch zu erklären, dass durch die Einwirkung der Flüssigkeiten auf die Oberflächen der Metalle neue Verbindungen entstehen, welche nachher anders reagiren sollen.

3) Zink und Kupfer giebt, eben so wohl in destillirtem Wasser als in concentrirter Schwefelsäure geschlossen, nur schwache elektrische Strömung, hingegen eine Mischung aus beiden, Schwefelsäure und Wasser, eine sehr starke. Bekanntlich wirkt eine solche Mischung sehr stark auf das Zink ein. Da es nun nicht wahrscheinlich ist, dass das eigenthümliche Leitungsvermögen der Flüssigkeiten durch ihr Vermischen abgeändert wird, so bleibt nichts übrig als die Ursache in der chemischen Wirkung aufzusuchen.

Mit dieser Schlussfolge scheint jedoch folgender Versuch von Fechner nicht in Einklang gebracht werden zu können. Er brachte zwischen homogene Zinkplatten concentrirte Schwefelsäure, oder zwischen homogene Platinplatten Salzsäure. Diese, in eine wirksame Kette eingeschoben, schwächten die Kraft der-

selben beträchtlich, eben so destillirtes Wasser. Wurde aber verdünnte Schwefelsäure zwischen Zink und Kupfer, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure zwischen die Platinplatten gebracht, so war die Kraft der Säule verhältnissmässig weniger geschwächt. Es geht hieraus hervor, dass diese Flüssigkeiten ein besseres Leitungsvermögen besitzen müssen. — Dieser Versuch ist jedoch so lange nicht entscheidend, als nicht durch ein Messinstrument nachgewiesen wird, dass chemische Einwirkung und Leitungsvermögen in demselben Verhältniss stehen.

4) Die Umkehrung der elektrischen Polarität der Metalle in Flüssigkeiten, welche sich nur hinsichtlich ihrer Concentration von einander unterscheiden, ist sehr merkwürdig und spricht im Allgemeinen für die chemische Theorie. So verhält sich Gold in ziemlich concentrirter und einigermaassen verdünnter salpetersaurer Silberauflösung, wie auch endlich in Salpetersäure, welche mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd versetzt ist, negativ gegen Platin. Bei Anwendung einer sehr stark verdünnten salpetersauren Silberauflösung aber erfolgt eine Umkehrung aus (—) Platin in (+) Platin und aus (+) Gold in (—) Gold.

Sehr interessant und nach de la Rive für die chemische Theorie sprechend ist folgender Versuch: An jedem Ende eines Holzcylinders von 10—12″ Länge und 1—2″ im Durchmesser befestigte er eine Zinkplatte, die sich nach aussen in einen angelötheten Messingknopf endigte. Indem er nun den Messingknopf der einen Platte in die Hand nahm, berührte er den Condensator mit dem Knopf der andern. — In Folge der Berührung wurde jedesmal ein negativer Ausschlag beobachtet.

Fechner hat diesen Versuch auf folgende Weise abgeändert. Er legte auf einander Kupfer, Zink, trocknes Papier, feuchtes Papier, Zink, Kupfer. Beide Metalle waren ganz blank gefeilt. Das System gab bei Weglassung des feuchten Papiers keinen Ausschlag. Ein solcher fand jedoch statt, als die dem feuchten Papier anliegende Doppelplatte mit dem Condensator in Verbindung kam, während die andere Doppelplatte mit dem Fussboden in Verbindung gesetzt wurde.

Noch einfacher lässt sich dieser Versuch auf folgende Weise anstellen. Man umwickelt ein Zinkstäbchen an einem Ende mit lufttrocknem Fliesspapier, am andern mit Fliesspapier, das mit Brunnenwasser oder destillirtem Wasser genässt ist. Je nach-

dem nun das trockne oder feuchte Papier mit dem Condensator berührt wird, erhält man einen negativen oder positiven Ausschlag.

Fechner nimmt an, dass dieser Versuch weder für die eine noch für die andere Ansicht spreche. Ich erkläre mir die Erscheinung auf folgende Weise. Durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das Zink wird die Stelle, an welcher die Einwirkung stattfindet, positiv elektrisch, folglich der übrige Theil negativ. Ganz ähnlich verhält sich eine Stange Zinn, welche man in eine Zinnchloridauflösung, über welcher sich Wasser befindet, steckt. Der untere Theil, welcher in der sauren Flüssigkeit sich befindet, wird positiv elektrisch, der obere negativ.

Theorie der Voltaischen Säule.

Der einfache Versuch, welchen Faraday hinsichtlich der Erregung elektrischer Ströme durch chemischen Einfluss anstellte, zeigt deutlich, dass die Wirkung der Säule eine doppelte ist, nämlich die Wirkung des Contacts und des Chemismus. In ein Gefäss, welches verdünnte Säure enthielt und in welchem sich ein Stück Zink rechtwinkelig gebogen befand, auf dessen horizontalem Theil ein Stückchen Papier, getränkt mit Jodkaliumlösung, lag, wurde ein Platinblech, ebenfalls versehen mit einem Leitungsdraht, gebracht. Letzterer war so gebogen, dass sein Ende das Papier berührte. Es fand jetzt eine Zersetzung des Jodkaliums statt, welche deutlich zeigte, dass der elektrische Strom vom Zink durch die Säure zum Platin, und vom Platin zurück durch die Lösung zum Zink gehe.

Wurden die Platten aus der Säure gezogen, so hörte jene Zersetzung auf.

Wurden sie aber ausserhalb der Säure berührt, so war die Zersetzung die umgekehrte. Hieraus geht also das merkwürdige Factum hervor, dass die Richtung des elektrischen Stromes, der durch Berührung entsteht, die entgegengesetzte ist von der, welche durch chemische Einwirkung hervorgebracht wird.

Noch belehrender für die Erregung elektrischer Ströme durch chemische Einwirkung sind folgende Versuche:

Man bringe eine amalgamirte Platinplatte parallel über eine Zinkplatte, und zwischen diese an einem Ende einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Es wird nun an dieser Stelle keine

merkliche chemische Wirkung eintreten, bis nicht die Platten irgendwo entweder sich unmittelbar berühren, oder durch einen leitenden Körper verbunden werden. Nach der Contacttheorie erklärt man diese Wirkung durch die Annahme von Elektricität, welche durch die Berührung entsteht und ihren Weg durch die Flüssigkeit nimmt. Nach der chemischen Theorie wird durch die Einwirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle Elektricität hervorgerufen. Da nun aber beide Elektricitäten zugleich auftreten, so wirken diese beide spannend auf einander und hindern sich gegenseitig in ihrer Wirksamkeit. Diess Hinderniss fällt weg, sobald die Metalle sich berühren, weil hierdurch die spannenden Elektricitäten abgeleitet werden. Das Verhältniss ist ganz analog dem Auftreten der Elektricitäten an der Maschine, welche um so stärker sind, je besser die der Reibzeuge abgeleitet werden.

Ich will das hier Gesagte noch durch ein Beispiel erörtern:

Wenn man in verdünnte Salzsäure, in welcher sich ein Stück Platinblech (Platintiegel) befindet, ein Stück Zinkblech hält, so wird diess auf die bekannte Weise von der Salzsäure angegriffen. Das Chlor verbindet sich mit dem Zink und der Wasserstoff entwickelt sich gasförmig. So wie man aber das Zink mit dem Platin berührt, so beschlägt der ganze Platintiegel mit Gasblasen von Wasserstoffgas. Durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Zink wird positive und negative Elektricität frei, letztere bleibt im Zink, erstere geht mit dem Wasserstoffgas davon. Berührt man nun das Zink mit dem Platin, so geht das Wasserstoffgas an das Platin, weil dieses als Leiter die Elektricität desselben anzieht.

Wir verdanken ferner de la Rive eine chemische Theorie der Volta'schen Säule. Er abstrahirt bei derselben ganz von der Elektricität, welche durch die Berührung der Platten entsteht, und sieht blos in der chemischen Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle den Ursprung derselben. Denken wir uns ein Plattenpaar aus einer Säule herausgenommen, so findet sich auf beiden Seiten freie Elektricität, auf der einen positive, auf der andern negative. Die beiden nächsten Paare von Platten, rechts und links, welche nur durch Flüssigkeiten davon getrennt sind, haben dieselben, und zwar ist der einen positiven Seite des mittlern Paares die negative, und der negativen

desselben Paares die positive der beiden Plattenpaare rechts und links zugekehrt. Nun wird angenommen, dass die in den gegenüberstehenden Platten befindlichen Elektricitäten in der zwischen ihnen befindlichen Flüssigkeit sich ausgleichen. Die beiden Endplatten würden demnach keine andern Elektricitäten enthalten als die, welche nach Ausgleichung aller der, welche in den Zwischenplatten sich befindet, übrig bleiben.

Gegen diese einfache Ansicht lassen sich folgende zwei Einwendungen machen.

1) Da die Elektricitäten in den Flüssigkeiten zwischen den Platten sich vollkommen ausgleichen, so sollten die beiden Endplatten nicht mehr Elektricität haben als ein einfaches aus der Säule herausgenommenes Paar.

2) Die Erfahrung lehrt, dass von der Mitte einer Säule die Intensitäten der Elektricitäten nach den beiden Polen hin zunehmen. Da nun nach obiger Theorie nur freie Elektricität in den Endplatten wahrgenommen werden darf, so steht diese Thatsache in Widerspruch mit der Theorie.

Der erstern Einwendung begegnet de la Rive auf folgende Weise. Da die Kraft, Elektricität zu erregen, mit der Anziehung der Elektricitäten zu einander im Gegensatz steht, so gelangen beide zu einem Gleichgewicht, wodurch also eine fernere Entwickelung derselben verhindert wird. Diess Gleichgewicht wird nun aber in einer Säule dadurch aufgehoben, dass die Elektricitäten eines Plattenpaares durch die beiden, dasselbe rechts und links umgebenden Paare neutralisirt und hierdurch der ferneren elektromotorischen Kraft kein Hinderniss in den Weg gelegt wird.

Was den zweiten Punct betrifft, so ist in der von de la Rive gegebenen Erklärung kein Moment enthalten, das zur Aufklärung dienen könnte. Man wird daher zu der Ansicht geleitet, dass die Elektricität der Säule ihren Ursprung nicht blos in der chemischen Einwirkung der Flüssigkeit auf die Metalle habe, sondern noch in einem andern Umstand. Dieser kann kein anderer sein als der Contact. Eine Voltaische Säule wäre daher zu gleicher Zeit eine chemische und eine Contactsäule. In der That kann diess auch nicht anders sein. Dass es trockene Säulen giebt, hierüber kann kein Zweifel obwalten. Denn wollte man auch die gewöhnlich angeführten Gründe für dieselben nicht gelten lassen, so ist doch die Jahre lang fort-

dauernde Wirkung dieser ein entscheidender Beweis für dieselben. Wäre ihre Wirkung die Folge einer Oxydation des dünnen Zink- und Kupferüberzugs, wie bald würde sie ein Ende nehmen. Wenn nun aber eine Voltaische Säule zugleich eine trockne ist, so muss die Flüssigkeit die Rolle des Papiers übernehmen. Diess hat nichts Widersprechendes, da das Papier als Leiter wirkt, welche Function die Flüssigkeit noch in einem höhern Grad übernehmen kann.

Der Unterschied in der Wirkung einer geschlossenen und nicht geschlossenen Säule dürfte vielleicht auf folgende Weise aufgefasst werden. Nach einem Versuch von Faraday ist die Richtung des elektrischen Stroms, der durch chemische Einwirkung entsteht, die entgegengesetzte von der, welche durch Berührung erzeugt wird. Beide werden, da sie in entgegengesetzter Richtung wirken, in der ungeschlossenen Säule sich im Gleichgewicht halten. Die Elektricität der Platten wird die der Flüssigkeiten abstossen und hierdurch die chemische Einwirkung hemmen, so wie nun aber durch die Schliessung der Säule diese abgeleitet wird, wird das Gleichgewicht aufgehoben und die Flüssigkeiten werden jetzt das Metall der Platten mit neuer Kraft angreifen können. Auf einem solchen Spiel der Kräfte, dessen Detail noch näher durch Versuche auszumitteln wäre, scheint die Wirkung der Voltaischen Säule zu beruhen.

Seit der Abfassung dieser Abhandlung sind neue Versuche zu Gunsten der Contacttheorie angestellt worden, welche in einem neuen Aufsatze über den gegenwärtigen Standpunct der Elektrochemie abgehandelt werden sollen.

LXXXVI.

Fortgesetzte Versuche über die Bildung des Harnstoffes im thierischen Körper.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

(*Vergleiche dieses Journal, Band XI. p. 449.*)

Aus meinen früheren Untersuchungen „*über das Vorkommen des Harnstoffes im thierischen Körper, ausserhalb des Harnes,*“ ging hervor, dass es bis jetzt keinen directen Beweis für

die Präexistenz des Harnstoffes im gesunden Blute gäbe. Die Bemühungen, denselben daraus darzustellen, waren fruchtlos, und ich suchte durch eine einfache Rechnung zu zeigen, dass es unmöglich wäre, ihn in der Menge aufzufinden, welche wir in dem Blute annehmen dürften. Nach der Voraussetzung, dass der Mensch z. B. zwanzig Pfund Blut besässe, müssten in demselben fast zwei Loth Harnstoff enthalten sein, um nachgewiesen werden zu können, da $\frac{1}{400}$ Harnstoff, welcher dem Blute absichtlich zugesetzt wird, nur mit der grössten Schwierigkeit wieder aufgefunden werden kann. Dennoch glaubte ich mit Recht annehmen zu dürfen, die Bildung des Harnstoffes finde nicht in dem uropoetischen Systeme statt, sondern schon in dem Blute selbst. Diese Ansicht hat nicht den allgemeinen Beifall erhalten, sie hat einen Widerspruch erfahren, welcher mich veranlasste, von Neuem meine Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zuzuwenden. Wie schwierig auch im Anfange es erschien, einen neuen Weg einzuschlagen, welcher mit grösserer Sicherheit dem Ziele zuführte, als die bisher betretenen, so war ich doch so glücklich, einen solchen aufzufinden.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Harnstoff die Eigenschaft besitzt, dem Kochsalze eine andere Krystallform zu ertheilen als dasselbe gewöhnlich besitzt. Man weiss, dass die Hexaëderform, in welcher die Chlornatriumkrystalle anzuschiessen pflegen, dadurch in ein Octaëder verwandelt wird. Umgekehrt ist es bei dem Chlorammonium. Das Octaëder, die gewöhnliche Krystallform des Salmiaks, geht in das Hexaëder über. In den Lehrbüchern der Chemie findet man meist die Bemerkung hinzugefügt, Alkohol ziehe den Harnstoff aus der Verbindung nicht aus. Vor einiger Zeit theilte mir mein Freund, der Herausgeber dieses Journals, eine Erfahrung des H. Peligot mit, welcher bemerkt hatte, dass eine ungemein geringe Quantität von Harnstoff hinreiche, um eine grosse Menge Kochsalz der Form nach umzuwandeln. Ich wiederholte diese Versuche und fand sie vollkommen bestätigt; $\frac{1}{10}-\frac{1}{20}$ Grm. Harnstoff in 100 bis 150 Grm. Wasser gelöst, vermochte noch dem Kochsalz eine andere Form zu ertheilen. Es ist natürlich, dass man aus diesen Krystallen mittelst Alkohols keinen Harnstoff ausziehen kann. Man hat eine Zeit lang das auf diese Weise modificirte Salz für eine chemische Verbindung desselben mit Harnstoff gehalten.

Diess ist nicht der Fall. Findet man wirklich Harnstoff darin, so ist er nur eine zufällige Beimischung. Wie man die Neigung des Kochsalzes, bei Gegenwart von Harnstoff eine andere als die gewöhnliche Form anzunehmen, zu erklären habe, davon kann ich in diesem Augenblicke keine Rechenschaft geben. Ich glaube indess, diese Thatsache reicht hin, sowohl das Chlornatrium als auch das Chlorammonium den dimorphen Substanzen beizählen zu müssen. — Diese umwandelnde Kraft des Harnstoffes, um mich so auszudrücken, welche in der That so höchst merkwürdig ist, wirkt, wie wir gesehen haben, in solch geringer Menge, dass es möglich wird, diese Eigenschaft als Reagens auf den Harnstoff anzuwenden.

Wir besitzen in der organischen Chemie und namentlich in der Zoochemie so wenig sichere Reactionen, dass wir uns glücklich schätzen müssen, wenn es uns gelingt, dergleichen aufzufinden. Während in der Mineralchemie eine Operation von wenig Augenblicken hinreicht, um die Gegenwart oder die Reinheit eines Körpers nachzuweisen und zu prüfen, sind wir oft in der organischen Chemie auf langwierige Proceduren angewiesen. Die organische Analyse, eine zwar leicht auszuführende, jedoch oft unsichere und stets einige Stunden raubende Operation muss nicht selten geradezu als einfache Reaction angewendet werden. Dürfen wir uns daher wundern, wenn man, namentlich in der physiologischen Chemie, bis jetzt die Präcision vermisst, mit welcher man die Chemiker in anderen Zweigen ihrer Wissenschaft arbeiten zu sehen gewohnt ist?

Ich glaubte die erwähnte Eigenschaft des Harnstoffes anwenden zu können, um seine Gegenwart im gesunden Blute nachzuweisen. Ich coagulirte 20 Pfund Serum aus dem Venenblut einiger Kühe, mittelst hinzugesetzten Alkohols. Diese Art, das Eiweiss abzuscheiden, ist viel vorzüglicher als die Coagulation durch Wärme. Durch diese gerinnt dasselbe zu festen, dicken Klumpen, welche, wie ich an einem anderen Orte gezeigt habe *), den Harnstoff sehr fest und hartnäckig einhüllen, so dass er vollkommen verborgen bleibt; der Alkohol hingegen, namentlich wenn er nach und nach hinzugesetzt wird, scheidet

*) S. dieses Journal, Bd. 11. S. 452.

das Eiweiss in leichten Flocken ab, welche leicht ausgewaschen und ausgepresst werden können.

Als das Eiweiss vollständig ausgefällt und sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen und ausgepresst war, wurden die vermischten Flüssigkeiten im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, abgedampft und mit kochendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser wurde abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst, mit einer Kochsalzlösung vermischt und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit waren in der That daraus Krystalle von Chlornatrium in octaëdrischer Form angeschossen. Ich glaube kaum, dass es voreilig möchte geschlossen sein, dass es Harnstoff gewesen wäre, welcher diese Formveränderung hervorgerufen hat, da wir, wenigstens bis jetzt, keine Substanz kennen, mit der der Harnstoff diese merkwürdige Eigenschaft theilt.

Die Versuche der Nierenexstirpation haben gleich darnach, als sie angestellt worden waren, einen grossen Theil der Chemiker und Physiologen der Hypothese zugewendet, der Harnstoff werde in den Nieren nur ausgeschieden, nicht gebildet. Dagegen haben sich, wie gesagt, viele Stimmen erhoben, und es sind in der That Auctoritäten der ersten Classe, welche unserer Meinung gegenüber stehen. Es würde mir Vergnügen machen, wenn meine so eben beschriebenen Versuche vielleicht dazu beitragen könnten, einen Streit zu beendigen, welcher noch in der neuesten Zeit eine Discussion hervorgerufen hat, die von der einen Seite in einer Sprache geführt wurde, welche man in den Verhandlungen über wissenschaftliche Gegenstände nur mit Bedauern anwenden sieht.

Ich führte in meiner frühern Abhandlung über diesen Gegenstand an *), dass es mir öfter nicht gelungen sei, Harnstoff aus Flüssigkeiten auszuscheiden, in denen ich ihn zu vermuthen Ursache hatte, und zwar aus dem Grunde, weil die ungemein grosse Menge von Eiweiss, welche zugleich in dieser Flüssigkeit auftrat, ihn so vollkommen einhüllte, dass es keine Möglichkeit war, ihn darzustellen. Ich hatte vor kurzem Gelegenheit, eine Flüssigkeit aus einer Hydrocele zu untersuchen, welche gegen 12% Eiweiss enthielt und völlig fadenziehend

*) A. a. O. S. 452.

und klebrig war. Durch Alkohol wurde sie coagulirt, und wirklich gelang es mir, Harnstoff daraus darzustellen, und zwar nicht nur indem ich die Formveränderung des Kochsalzes dadurch bewirkte, sondern indem ich ihn wirklich als salpetersaure Verbindung daraus abschied.

Noch einen anderen Punct meiner früheren Untersuchung fühlte ich mich veranlasst, von Neuem aufzunehmen, und zwar die Frage, ob der Harnstoff aus unbrauchbaren Nahrungsstoffen, oder aus schon gebildeter Thiersubstanz entstehe. Ich sprach früher die Meinung aus, das Letztere finde statt, und führte zur Bestätigung Lassaigne's Erfahrung an, nach welcher ein Verrückter, der achtzehn Tage gefastet hatte, Harn liess, in welchem Harnstoff vorhanden war. Zugleich erwähnte ich meine eigene Erfahrung, dass der Harn nach der Mahlzeit nicht mehr Harnstoff enthielt als des Morgens frühe, kurz nach dem Aufstehen. Diese beiden Erfahrungen stehen indessen einzeln da, und es schien nöthig, sie zu vervielfältigen.

Ich wandte dazu ein Verfahren an, welches Ioh. Müller in seiner trefflichen Physiologie *) vorschlägt, nämlich Thiere hungern zu lassen, ihnen darauf die Nieren zu exstirpiren und Harnstoff im Blute aufzusuchen.

Ich glaubte, der Erfolg des Experimentes würde in nichts geändert werden, wenn das Thier nicht ganz nahrungslos bliebe, sondern vielmehr mit vollkommen stickstofffreier Substanz gefüttert würde. Man erinnert sich zwar aus Magendie's Versuchen, dass Thiere nicht länger leben, wenn sie völlig stickstofflose Nahrung, als wenn sie gar keine erhalten, indessen glaubte ich doch, sie würden bei dieser Nahrung nach der Operation länger ausdauern als ohne alle Nahrung. In der That entsprach der Erfolg des Versuches vollkommen meinen Erwartungen.

Es wurde ein grosser, gesunder, starker Schäferhund zu dem Versuche gewählt, welcher früher wohl etwas schlecht mochte ernährt worden sein. Dieser Hund erhielt Milch zur Nahrung; nach den ersten fünf Tagen enthielt sein Harn 2,6% Harnstoff, und nach abermals fünf Tagen 3%, eine Menge, welche sich, nach zwei Versuchen, nicht wesentlich mehr ver-

*) Bd. 1. S. 586. Aufl. 3.

änderte. Jetzt wurde das Thier mit reinem destillirtem Wasser, und völlig reinem, schön krystallisirtem, gestossenem Candiszukker ernährt. Durch sehr genaue Versuche hatte ich mich von der vollkommnen Reinheit dieses Zuckers überzeugt, und namentlich von der völligen Abwesenheit einer stickstoffhaltigen Substanz, indem ich denselben zu drei verschiedenen Malen in dem Dumas'schen Stickstoffapparat *) verbrannte. In vier Analysen, denen ich diesen Zucker unterwarf, erhielt ich:

	I.	II.	III.	IV.
C	42,62	42,70	42,59	42,80.
H	6,61	6,52	6,65	6,43.

Ich konnte daher wohl den Zucker als vollkommen rein ansehen. Er hinterliess zwar eine ungemein geringe Menge einer kalkhaltigen Asche; diese glaubte ich indessen übersehen zu dürfen.

Das Thier verzehrte täglich gegen 10 Unzen Zucker und befand sich anfangs bei dieser Nahrung ganz wohl. Nach 6 Tagen enthielt der Harn 2,8% Harnstoff. Wiederum nach 5 Tagen 2,4%. Jetzt begann das Thier ziemlich schwach und mager zu werden; nach abermals fünf Tagen enthielt der Harn nur noch 1,8% Harnstoff, eine Menge, welche sich in der nächsten Zeit nicht mehr veränderte. Wenn das Thier auch sehr matt geworden war, so zeigten sich doch noch nicht die Geschwüre auf der Cornea, von denen Magendie spricht, und es gelang mir auch, obwohl das Thier ungefähr 20 Tage diese Nahrung erhalten hatte, es mittelst Milch und Bouillon wieder zu seinem früheren Gesundheitszustande zurückzubringen. Ich schreibe diess einer kleinen Vorsicht zu, nämlich, dass ich das Thier nöthigte, sich täglich Bewegung in frischer Luft zu machen. Ohne Zweifel sind die Hunde, welche man früher zu diesen Versuchen anwendete, stets eingeschlossen gewesen, und ich zweifle nicht, dass diess Verfahren dazu beigetragen hat, ihren Tod zu beschleunigen.

Nachdem der Hund einige Zeit bei kräftiger Nahrung sich erholt hatte, enthielt der Harn nur noch 2,4% Harnstoff, obwohl anscheinend ganz sein früherer Zustand wieder eingetreten war. Erst nach mehr als 14 Tagen fand ich 3,2 — 3,5%

*) Dieses Journal. Bd. XIV. S. 213.

Harnstoff auf. Jetzt erhielt das Thier, welches vollkommen ausgelassen war, gleichsam, als freue es sich, einer drohenden Gefahr entronnen zu sein, wiederum seine frühere nahrungslose Nahrung; Wasser und Zucker. Nach 8 Tagen enthielt der Harn 2% Harnstoff. Jetzt wurden die Nieren unterbunden, ganz in der Art, wie es früher beschrieben worden war. Ich habe alle Ursache, diess Verfahren für viel vorzüglicher zu halten als die Exstirpation, und auch dieses Mal war ich von dem Erfolge vollkommen befriedigt. Die Heilung trat bald ein, und die nächsten 6 Tage verflossen, ohne dass etwas Erhebliches geschehen wäre. Das Thier kränkelte zwar, doch frass es anscheinend mit Appetit. Jetzt aber trat Erbrechen ein, durch welches eine schleimige, saure, flüssige Masse ausgeleert wurde. Es ging dieselbe zwar nicht völlig verloren, doch schien sie mir zu unbedeutend, um genügende Versuche damit anstellen zu können. Vier Tage darauf, also zehn Tage nach der Unterbindung der Nieren, öffnete ich die Jugularis und fing das Blut auf. Nachdem das Thier ungefähr 3 Pfund verloren hatte, verschied es. Es war dasselbe fast skelettartig abgemagert und äusserst schwach. Das Blut war dunkelroth, aber sehr dünnflüssig, und gerann später als gewöhnlich, indem es sich mit einer starken Entzündungshaut überdeckte. Die Ausscheidung des Harnstoffes geschah ganz auf die früher angewendete Art, nur dass das Eiweiss durch Alkohol gefällt wurde. Ich erhielt mit aller angewendeten Sorgfalt 4,88 Grm. salpetersauren Harnstoffes.

Ich muss noch bemerken, dass der Harn des Hundes vor der Unterbindung der Nieren, auch während der Ernährung durch Zucker, stets bemerkbare Spuren von Harnsäure enthielt.

Obgleich nun diese beiden Versuche dasjenige, was sie beweisen sollten, und wovon ich für meine Person fest überzeugt bin, höchst wahrscheinlich machen, nämlich: dass der Harnstoff sich schon fertig gebildet im gesunden Blute finde, und zweitens, dass derselbe aus der schon gebildeten, lebenden thierischen Substanz erzeugt werde, nicht aber aus stickstoffhaltigen, nicht assimilirten Theilen der Nahrungsmittel, so muss ich dennoch zugeben, dass der directe Beweis für diese beiden Sätze hierdurch noch keineswegs geliefert ist.

Was den ersteren derselben betrifft, so habe ich mich

schon oben über die Beweiskraft des Experimentes ausgesprochen, und ich will nicht leugnen, dass eine scrupulöse Gewissenhaftigkeit noch gültigere Beweise verlangen kann. Dasselbe gilt auch von dem andern Satze. Den einzigen Einwurf, den man machen könnte, will ich sogleich selbst anführen; man kann ihn aus der Pflanzenphysiologie entlehnen. Boussingault, dem die Wissenschaft für seine mühsamen und erfolgreichen Untersuchungen so viel Dank weiss, und der in der neusten Zeit über die Ernährung der Pflanzen und die wissenschaftlichen Principien der Landwirthschaft so viel Licht verbreitet hat, bewies, dass die Pflanzen zu gewissen Zeiten Stickstoff absorbiren, und denselben zu ihrer Entwicklung verwenden*). Die Frage, ob die Thiere ebenfalls Stickstoff absorbiren, ist oft berührt, zuweilen bejaht, zuweilen verneint worden.

H. Davy, Pfaff und Thomson nehmen eine Stickstoffabsorption an, während diese von Despretz, Berthollet, Nysten und Dulong geleugnet wird. Herrmann in Moskau hat sich zuletzt mit dieser Frage beschäftigt und ebenfalls eine Stickstoffabsorption wahrgenommen **).

Wenn man eine Stickstoffabsorption annehmen will, so kann man leicht auf den Gedanken kommen, der Harnstoff werde aus dem aufgenommenen Stickstoff gebildet. Wenn gleich diese Annahme sehr gezwungen erscheint, so ist es doch allein das Experiment, welches das Gegentheil davon beweisen könnte. Dieses anzustellen, fehlte mir die Gelegenheit.

Ueber einige andere Versuche, welche sich hier anschliessen, über die Nährungsfähigkeit verschiedener Substanzen, werde ich nächstens berichten.

*) Dieses Journal. Bd. XIV. S. 193.

**) Poggend. Ann. Bd. XXXII. S. 294.

LXXXVII.

Ueber die Gegenwart des Harnstoffs in den Flüssigkeiten der Nieren.

Von

R. Le Canu.

(*Journ. de Pharm.* 1838. *p.* 352.)

Berzelius drückt sich im vierten Bande seines Lehrbuchs S. 319 folgendermaassen aus: „Ich hatte erwartet, in den Flüssigkeiten der Nieren auch den charakteristischen Bestandtheil des Harns zu finden, — allein es war mit Salpetersäure keine Spur zu entdecken.“

Ich konnte nicht die Abwesenheit des wesentlich charakteristischen Stoffs des Urins in den Flüssigkeiten des Organs begreifen, welches vorzüglich dazu bestimmt ist, entweder dieses animalische Fluidum zu bilden, oder allein es abzusondern, der Vorstellung nach, welche man sich von den Functionen macht, die den Secretionsorganen zugeschrieben werden. Ich glaubte, dass die Unvollkommenheit der Methode, oder die geringe, dem Versuche unterworfene Menge der Materie die Geschicklichkeit des berühmten Chemikers, dessen Worte ich buchstäblich angeführt habe, besiegt hätten, und dass ich vielleicht, einen andern Weg einschlagend, eine grössere Menge der Untersuchung unterwerfend, zu abweichenden Resultaten gelangen möchte.

Der Versuch hat meine Vermuthung bestätigt. Indem ich mich in die günstigsten Umstände versetzte, konnte ich die Gegenwart einer grossen Proportion von Harnstoff in den Flüssigkeiten der Nieren nachweisen.

Ich will das Verfahren beschreiben, das ich einschlug, nicht etwa als böte es selbst einen bemerkenswerthen Umstand dar, sondern um diejenigen, welche wünschen meine Versuche zu wiederholen, mehr in den Stand zu setzen, es zu thun.

Die Nieren einer jungen Frau, welche in Folge eines Falles gestorben war, wurden von ihrer serösen Membran entblösst, was deren grosse Dicke und geringe Adhäsion sehr leicht bewerkstelligen liess.

Sie wurden ihrer Länge nach in dicke Stücken zerschnitten und zwölf Stunden lang mit kaltem destillirtem Wasser macerirt, um ihnen grossen Theils das Blut aus den grossen Gefässen zu entziehen.

Darauf wurden sie mit der Schere in kleine Stücke getheilt, auf Leinwand gelegt und unter einem dünnen Wasserstrahl gewaschen, wie man es thut, wenn man Faserstoff aus dem Blutkuchen darstellen will. Und da die ausserordentliche Kleinheit der Urinalgefässe nicht gestatten konnte, dass das Wasser die darin enthaltenen Flüssigkeiten verdrängte, so wurde der Rückstand dieser Operation von der Leinwand abgenommen, in einem marmornen Mörser mit einer hölzernen Keule zerquetscht, wiederum auf den leinenen Beutel gebracht und von Neuem ausgewaschen. In Folge dieser Behandlungen erhielt ich:

1) Einen Rückstand, namentlich aus zerrissenem Zellgewebe und Gefässen bestehend, aus denen die feste Substanz der Nieren zusammengesetzt ist.

2) Eine beinahe rosenrothe Flüssigkeit, etwas trübe und schleimig, mit einer leichten öligen Schicht bedeckt. Nachdem ich dieselbe durch Leinwand hatte laufen lassen, da ihre Filtration durch Papier so ungemein langsam ging, dass eine Zersetzung dabei hätte nothwendig stattfinden müssen, vermischte ich sie mit Alkohol von 36°, welcher viel, durch ein wenig Haematosin rothbraun gefärbtes Eiweiss und eine beträchtliche Menge fetter Substanzen fällte.

Diese bestanden vorzüglich in fetten Säuren, von denen die eine flüssig, die andere fest war, wahrscheinlich identisch mit den fetten Säuren, welche wir kürzlich, Herr Ségalas und ich, in mehrern Harnsteinen mit Ammoniak verbunden auffanden; und in einer neutralen fetten Substanz, welche, wie ich glaube, verwandt mit der phosphorhaltigen Materie des Gehirns ist, da sie nämlich, bei der Verbrennung eine Asche hinterlässt, welche, ganz wie bei jener, äusserst sauer ist.

Die wässrig-geistige Flüssigkeit, durch Filtration von dem coagulirten Eiweiss getrennt, wurde bis zur Siedhitze erwärmt, filtrirt und bis zu Syrupsdicke abgedampft.

Dieser Syrup wurde mit Alkohol von 36° in der Kälte gewaschen. Es wurden dadurch gefällt:

Salze,

Spuren von Eiweiss,
Spuren einer fetten Substanz.

Unter andern Substanzen nahm er folgende auf:

Chlormetalle,
freie Milchsäure,
milchsaure Salze und
Harnstoff.

Diese neue alkoholische Flüssigkeit wurde im Marienbade bis zu dickem Syrup adgedampft, welchen man erkalten liess. In eine, an der einen Seite verschlossene Röhre gebracht, wurde er mit dem dreifachen Volumen Salpetersäure übergossen, welche vorher gekocht worden war, um alle salpetrige Säure daraus zu verjagen, welche, wie man weiss, so heftig auf den Harnstoff einwirkt. Das Gemenge wurde geschüttelt, mit Eis umgeben und sich selbst überlassen. Bald setzte sich auf dem Boden der Röhre eine körnige Materie ab, von einer ganz deutlich krystallinischen Structur, besonders wenn man sie unter dem Mikroskop betrachtete. Die Materie wurde zwischen ungeleimtem Papier ausgepresst, löste sich viel leichter in heissem als kaltem Wasser, krystallisirte beim Erkalten heraus, ertheilte dem kalten Wasser, welches dieselbe aufgelöst enthielt, die Eigenschaft, durch Hinzufügung von Salpetersäure zahlreiche Krystallblättchen zu bilden; sie zersetzte sich in der Hitze, ohne einen Rückstand zu lassen, und zeigte also die wohlbekannten Eigenschaften des salpetersauren Harnstoffes.

LXXXVIII.

Zur Geschichte des Urins.

Von

CAP und HENRY.

(Compt. rend. VI. p. 336.)

Die Analyse, welche wir vergangenes Jahr mit einem viskösen Urine machten, zeigte uns, dass derselbe von dem normalen darin abwich, dass er eine geringere Proportion Milchsäure und Harnstoff enthielt. Es entstand daher in uns der Gedanke, diese beiden Stoffe unmittelbar mit einander zu ver-

binden, um daraus, bei gewissen Affectionen der Harnwege, ein neues Heilmittel zu bilden.

Wir gelangten dahin durch eine zweifache Zersetzung. Indem wir milchsauren Kalk durch oxalsauren Harnstoff zersetzten, erhielten wir milchsauren Harnstoff, welcher in kleinen prismatischen Nadeln von grosser Weisse krystallisirt und sehr bestimmte chemische Charaktere besitzt.

Wir untersuchten darauf, ob dieses Lactat nicht schon völlig gebildet im Harn existire und ob es nicht vielleicht die Ursache sei, weshalb der Harnstoff so schwer, ohne Dazwischenkunft der Salpetersäure, auszuscheiden sei. Unsere Vermuthungen bestätigten sich. Nachdem wir aus dem Urin durch einen Ueberschuss an Zinkhydrat die freie Milchsäure isolirt hatten, erhielten wir natürlichen milchsauren Harnstoff, krystallisirt und vollkommen mit dem künstlich dargestellten identisch.

Die Salze des Harnstoffs waren bis jetzt sehr schwierig darzustellen, sind aber durch die doppelte Zersetzung nun sehr einfach zu erhalten; so bekommen wir sie nun sehr leicht krystallisirt, mit charakteristischen Eigenschaften begabt, und wir scheiden aus ihnen den Harnstoff aus, um zu beweisen, dass es keineswegs Ammoniaksalze sind, und um dem Harnstoff wirklich einen Platz unter den organischen Basen anzuweisen.

Die Milchsäure, welche in der thierischen Oekonomie eine so grosse Rolle spielt und sich in allen thierischen Flüssigkeiten, in allen Secretionen wiederfindet, scheint unter gewissen krankhaften Einflüssen daraus zu verschwinden. Diese Flüssigkeiten trüben sich sogleich, verdicken sich, und es erscheinen nun die Concretionen, die Steine, welche meist aus phosphorsauren Erden oder Alkalien bestehen, und die in der That in der Milchsäure löslich sein würden, wenn dieselbe in hinreichender Menge in den thierischen Flüssigkeiten vorhanden wäre.

Nachschrift.

Ich habe es versucht, mittelst Zersetzung des milchsauren Zinkoxyds durch oxalsauren Harnstoff die neue Verbindung zu erhalten, und in der That erhielt ich kleine, glänzende, prismatische Krystalle, aus denen ich Milchsäure und Harnstoff darzustellen im Stande war. Aus dem Urin dieses Salz darzu-

stellen, gelang mir bis jetzt nicht, wahrscheinlich indem ich zu geringe Quantitäten dazu verwendete.

R. F. Md.

LXXXIX.

Ueber den Einfluss des Wassers bei einigen chemischen Reactionen.

Von

Kuhlmann.

(*Annales de Chimie, t. LXVII. p. 209.*)

Der Einfluss, welchen die Gegenwart des Wassers bei einigen chemischen Reactionen ausübt, ist schon der Gegenstand mehrerer wichtigen Beobachtungen gewesen. Proust beobachtete, dass Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht das Zinn nicht angreift, und dass, durch Hinzufügung von wenig Wasser, diese Säure auf das kräftigste einwirkt. Kürzlich stellte Herr Pelouze unter andern folgende Thatsachen fest: 1) dass Essigsäure von 1,063 spec. Gew. kohlensauren Baryt nicht zersetzt; 2) dass die kohlensauren Salze des Kali's, Natrons, Bleies, Zinks, Strontians, Baryts und der Magnesia durch krystallisirbare Essigsäure zersetzt werden, dass aber die Einwirkung durch Hinzufügung von Wasser viel kräftiger wird und dass die Wirkung auf die kohlensauren Salze gleich Null ist, wenn man die Säure in absolutem Alkohol auflöst, endlich dass wasserfreier Alkohol, Schwefeläther, Essigäther die Eigenschaften, selbst der stärksten Säuren, vollkommen verdekken; ihre Auflösungen röthen nicht einmal Lackmuspapier und üben keine Einwirkung auf eine grosse Anzahl kohlensaurer Salze aus.

Die rationelle Erklärung, sagt Herr Pelouze, einer so bizarren Thatsache (der Vernichtung des Einflusses der mit Alkohol gemischten Essigsäure auf das kohlensaure Kali) scheint mir nicht leicht aufzufinden. Man kann hier nicht annehmen, dass die Unlöslichkeit der Bildung des essigsauren Kali's entgegen stehe, da dieses Salz nicht allein in Alkohol, sondern auch in einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol löslich ist.

Diese Beobachtungen schliessen sich noch andern von

connot an; sie beziehen sich namentlich auf die Salpe-ure. Diese Säure wirkt, concentrirt und kochend, nicht im esten auf Stücken von weissem Marmor oder auf gepul-n kohlensauren Baryt. Diese Wirkungslosigkeit wird von der Unlöslichkeit des salpetersauren Baryts und Kalkes in entrirter Salpetersäure und der Verwandtschaft zugeschrie- welche die Kohlensäure in ihren Verbindungen zurückhält. Herr Braconnot weist ferner auf eine bündig erschei-e Weise nach, dass, wenn weder Zinn, noch Eisen, noch r, noch Blei durch concentrirte Salpetersäure angegriffen len, diess daher kommt, dass die salpetersauren Salze dieser lle in diesen Säuren unlöslich sind. Der nämlichen Ursa- sucht er die durch Herrn Pelouze erhaltenen Resultate schreiben.

Ich theile hier einige neue Thatsachen mit, welche die ärung des H. Braconnot für einige Fälle vollkommen igen, aber wie ich glaube, beweisen werden, dass diese Er-ung nicht generalisirt werden kann, und dass andere Ur-en als die angeführten die Einwirkung der Säuren auf die er oder deren kohlensaure Salze verhindern.

Eine der merkwürdigsten chemischen Reactionen ist die, che bei Berührung der Schwefelsäure mit dem Baryt ein- Man weiss, dass die Verbindung bisweilen mit solcher entwickelung geschieht, dass die Masse des Baryts glü- wird und dass ein Theil der Schwefelsäure dampfförmig t. Ich bemerkte bei dieser Gelegenheit Eigenthüm-ten, welche mir von wissenschaftlichem Interesse zu sein en.

A. — Ein Stück Baryt, mit rauchender Schwefelsäure Kälte zusammengebracht, bewirkt sogleich eine sehr afte Reaction. Diese Wirkung ist noch viel mächtiger, n man wasserfreie, ungefähr bei 25° geschmolzene Schwe-säure anwendet.

B. — Ein frisch geglühtes Stück Baryt, mit Schwefel-hydrat in Berührung gebracht, die nur ein Atom Wasser hält (von 1,848 spec. Gew.) wird nicht verändert; es er-t kein Anzeichen einer Verbindung. Nach einigen Mo-ten der Berührung tritt sogleich die Wirkung ein, wenn das Gemenge der feuchten Luft aussetzt. Sie kann auch

hervorgerufen werden, wenn man den mit Schwefelsäure benetzten Baryt an einem einzigen Puncte mit einem heissen Eisen oder einem mit Wasser befeuchteten Glasstäbchen berührt.

C. — Bringt man ein Stück Baryt in der Kälte mit wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,848 spec. Gewicht, der man vorher ein wenig Wasser zugesetzt hatte, zusammen, so tritt augenblicklich ein Erglühen ein. Die Wirkung ist eben so schnell, wenn man verdünnte Säure anwendet, aber Erglühen findet nicht mehr statt.

D. — Schwefelsäure von 1,848 sp. Gw., die auf frisch geglühten Baryt in der Kälte ohne Wirkung ist, wirkt kräftig auf Baryt ein, der aus der Luft Feuchtigkeit angezogen hat.

E. — Schwefelsäurehydrat, hinlänglich verdünnt, um sogleich auf den Baryt zu wirken, hat in der Kälte keinen Einfluss mehr, wenn es mit absolutem Alkohol, Aether oder Holzgeist vermischt ist.

Aus diesen abweichenden Resultaten muss man schliessen, dass in der Schwefelsäure mit einem Atom Wasser, dieses nur schwer aus seiner Verbindung ausgetrieben werden kann; es neutralisirt gewissermaassen die Eigenschaften der Säure; denn selbst bei Gegenwart einer so mächtigen Basis wie der Baryt ist, wirkt die Säure nur mit Hülfe einer höhern Temperatur.

Es wird sehr wichtig, genau die Dichtigkeit der Schwefelsäure zu bestimmen, wenn man bei chemischen Reactionen dieselbe anwendet; denn die obigen Versuche zeigen, dass sie sich mit Energie mit dem Baryt verbindet, wenn man sie damit bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei, rauchend oder endlich von geringerer Dichtigkeit als 1,848 in Berührung setzt; dass sie aber aufhört darauf einzuwirken, wenn sie genau ein spec. Gw. von 1,848 besitzt.

Wenn die wasserfreie oder rauchende Schwefelsäure sich mit dem Baryt nicht mit so grosser Energie verbände, könnte man, um die Nothwendigkeit, die Säure von 1,848 spec. Gw. zu verdünnen, zu rechtfertigen, annehmen, dass die Bildung des schwefelsauren Baryts nur unter dem Umstande stattfinden könnte, dass die Bildung von Barythydrat voranginge, und zwar auf Kosten eines Theils des von der Schwefelsäure schwach zurückgehaltenen Wassers; aber die angeführten Thatsachen lassen diese Erklärung nicht zu. Bei Anwendung einer Säure

von 1,848 spec. Gw. wird die Reaction durch die Wärme eben so wie durch Hinzufügung von Wasser hervorgebracht, und in dem letztern Falle bewirkt das Wasser ohne Zweifel nur die Entwickelung der nothwendigen Wärme. Dieser Entwickelung können verschiedene Ursachen zum Grunde liegen; in dem Versuche C kann sie der Verbindung eines Antheils Wasser der schwachen Säure mit dem Baryt, oder der Bildung von Barythydrat zugeschrieben werden, und in dem Versuche D ist es das schon gebildete Barythydrat, welches, der Verbindung günstiger, augenblicklich die Bildung des schwefelsauren Baryts durch seine Berührung mit Schwefelsäure von 1,848 sp. Gew. hervorruft.

Die von H. Braconnot gegebenen Erklärungen der Wirkungslosigkeit der Säuren auf die Metalle, Basen und kohlensauren Salze unter gewissen Umständen lassen sich auf die Resultate der mitgetheilten Versuche nicht anwenden; sie reichen ebenfalls nicht aus, um die von Proust beobachtete Erscheinung zu erklären, nämlich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Zinn, welche die Bildung einer unlöslichen Verbindung (Zinnsäure) bewirkt, selbst wenn die Säure die Concentration besitzt, welche einer kräftigen Einwirkung am günstigsten ist. Ich glaube, dass bei allen von Proust, Pelouze und Braconnot angegebenen Reactionen die Stabilität der Verbindungen der Säuren mit dem Wasser, wenn diese Verbindungen nach dem angegebenen Atomenverhältniss stattfinden, von grossem Einfluss ist, und dass das Gemisch des Alkohols oder des Aethers mit den Säuren nicht allein eine Flüssigkeit hervorbringt, in der das Product, welches bei Einwirkung der Säuren auf die kohlensauren Salze entstehen könnte, unlöslich ist, sondern vielmehr noch jede Einwirkung hindert aufzutreten, indem sie den Säuren die Antheile von Wasser entzieht, welche nicht in einem festen Verhältniss mit denselben verbunden sind. Der Versuch E dient dieser Ansicht zur Stütze.

Bei der Berührung der Salpetersäure und der Metalle dient ohne Zweifel auch die Gegenwart einer geringen Menge nicht verbundenen Wassers oft dazu, die Reaction zu erleichtern. Das Ammoniak, dessen Entstehung ich bei dem Eisen, dem Zink, dem Cadmium wie bei dem Zinn bestätigt habe, macht diess an-

nehmlich; aber dieser Einfluss ist nicht leicht anzunehmen bei dem Blei, Kupfer und Silber.

In dem Laufe dieser Versuche fand ich, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle immer von der Bildung einer mehr oder minder beträchtlichen Menge von Ammoniak begleitet wird, je nachdem die Metalle die Eigenschaft besitzen, das Wasser mit mehr oder weniger Leichtigkeit zu zerlegen. Die Metalle, welche das Wasser nicht zerlegen, geben auch keine Spur von Ammoniak.

Bei Kalium und Natron indessen erhielt ich keine Spur von salpetersaurem Ammoniak, was ich der hohen Temperatur zuschreibe, welche sich erzeugt und bei der das salpetersaure Ammoniak nicht bestehen kann. Diese Versuche mit den Alkalimetallen sind nicht gefahrlos, der heftigen Explosionen wegen, welche im Moment der Berührung des Metalls mit der Säure entstehen.

XC.

Ueber die Verbindungen der Borsäure mit dem Kali und Natron, und über das wolframsaure Wolframoxydkali.

Von

Aug. Laurent.

(*Ann. de Chim.*, *t. LXVII. p. 215.*)

Die Salze des Natrons und des Kali's sind einander so ähnlich, dass, wenn man die der ersteren Basis kennt, man auch die der zweiten als bekannt betrachtet, und umgekehrt. Diess erklärt hinreichend, weshalb die Chemiker, welche die Verbindungen der Borsäure mit dem Natron vollkommen studirt haben, die mit dem Kali nicht untersuchten. Indessen sind diese letzteren nicht ohne Interesse, indem sie in einigen Fällen denen des Natrons ähnlich sind, in anderen nicht.

Um die Verbindungen der Borsäure mit dem Kali darzustellen, sättigte ich in der Siedhitze kohlensaures Kali durch einen Ueberschuss an Borsäure. Einen Theil dieser Lösung liess

ich krystallisiren, dann setzte ich dem Reste nach und nach kaustisches Kali hinzu und liess die Lösung nach jedem Zusatz von Alkali anschiessen. Ich trennte und untersuchte successiv die dadurch gebildeten Krystalle.

Sechsfach borsaures Kali.

Dieses Salz, welches sich aus einer gegen Lackmus sauer oder neutral reagirenden Flüssigkeit absetzt, krystallisirt in Prismen oder verschieden gruppirten Tafeln, welche zum geraden rechtwinkelig-prismatischen Systeme gehören. Das unveränderte Prisma wird niemals angetroffen. Gewöhnlich ist es so verändert, dass die Grundflächen durch eine Pyramide ersetzt sind, wodurch ein Dodekaëder entsteht.

Oft stellt es sich auch als sehr abgeplattetes Prisma mit rhombischen Basen dar, dessen Kanten abgestumpft sind; hier entspricht die Basis einer der verticalen Flächen des rectangulären Prisma's. Diese Formen sind auf den ersten Anblick nicht leicht zu erkennen, da fast alle diese Krystalle hemitropisch sind.

Dieses Salz ist luftbeständig, sehr glänzend, wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht in kochendem; es verhält sich neutral gegen Lackmuspapier oder bläut es vielmehr schwach.

Ich habe es nach dem Verfahren analysirt, welches ich bei den alkalischen Silicaten befolgt habe, indem ich einen Strom von Fluorwasserstoffgas über das gepulverte Salz streichen liess, welches sich benetzt in einem Platintiegel befand. Das Fluorkalium wurde durch Schwefelsäure, Glühen und Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak in neutrales schwefelsaures Kali verwandelt. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
Borsäure	60,8	60,5
Kali	14,0	13,6
Wasser	25,2	25,2
	100,0.	100,0.

Die Berechnung ist nach folgender Formel gemacht:

$$6B_2O_3 + KO + 10H_2O.$$

Nimmt man für die Borsäure das neuerlichst von Berzelius angegebene Atomgewicht B_2 O_3 an, so sieht man, dass dieses Salz, welches eher alkalisch als sauer ist, sechsmal so viel Säure enthält als das als neutral betrachtete Salz.

Dreifach borsaures Kali.

Indem man zu dem vorigen Salze nach und nach Kali hinzusetzt, so wird die Flüssigkeit alkalisch, und durch Verdampfung setzt sich eine verwirrt krystallisirte Masse ab, welche mir indessen das sechsfach saure Salz zu sein schien, und die Mutterlaugen liefern doppelt borsaures Salz. Zuweilen bilden sich, namentlich auf der Oberfläche der Lösung, sehr schöne Krystalle, welche leicht auf den ersten Anblick für Prismen mit rechtwinkeliger Basis zu erkennen sind. Das Prisma ist an beiden Enden mit vier Flächen zugespitzt, deren zwei grösser sind als die andern und welche auf die Seiten der Basis aufgesetzt sind.

Sie enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Borsäure	46,4	47,0
Kali	21,6	21,0
Wasser	32,0	32,0
	100,0.	100,0.

Ihre Formel ist: $3B_2\ O_2 + KO + 8\ \dot{H}$.

Diese Krystalle sind luftbeständig und schmelzen, wie das vorhergehende Salz, leicht, aber indem sie sich kaum aufblähen.

Zweifach borsaures rhomboëdrisches Kali.

Dieses Salz, dessen Zusammensetzung der des octaëdrischen Natronsalzes entspricht, besitzt indessen eine verschiedene und unvereinbare Form.

Es bildet selten ein spitzes Rhomboëder, Rhomboëder mit abgestumpften Seitenecken und Dodekaëder, die aus zwei sechsseitigen, mit den Basen zusammenstossenden Pyramiden gebildet sind. Am gewöhnlichsten krystallisirt es in regelmässigen sechsseitigen Prismen. Die Basenkanten dieser Prismen sind bis-

weilen durch Flächen ersetzt. Bisweilen vereinigen sich diese Krystalle parallel mit einander und bilden eine Art sechsseitiger Platten, die den Bienenzellen ähnlich erscheinen.

Dieses Salz ist alkalisch und löst sich sehr leicht in kaltem und siedendem Wasser auf. Beim Schmelzen bläht es sich wie der Borax auf; es enthält:

	Gefunden.	Berechnet.
Borsäure	43,7	43,2
Kali	28,5	29,5
Wasser	27,8	27,8
	100,	100,

Die Formel ist: $2B_2O_3 + KO + 5H_2O$.

Sechsfach borsaures Natron.

Das sechsfach borsaure Kali verhält sich fast neutral gegen Lackmuspapier; wenn man ihm allmählig Schwefelsäure zusetzt, so wird Borsäure frei und färbt das Papier weinroth. Wenn man, nachdem die Basis mit der Schwefelsäure ein neutrales Salz gebildet hat, diesem einen Tropfen Schwefelsäure zusetzt, so färbt die Flüssigkeit das Lackmuspapier lebhaft roth. Ich wollte durch eine ähnliche Reaction sehen, ob das sechsfach borsaure Salz existirte, ohne es krystallisiren zu lassen. Zu diesem Zwecke nahm ich einerseits drei Aequivalente doppeltborsaures Natron und andrerseits drei Aequivalente Schwefelsäure, die ich in drei gleiche Theile fractionirte. Als die ersten zwei Drittheile der Säure zum borsauren Salze gesetzt worden waren, wurde die Flüssigkeit neutral; sie enthielt dann sechsfach borsaures Natron, wie folgende Gleichung zeigte:

$$3(B_4O_6 + Na\,O) + 2SO_3 = (6B_2O_3 + Na\,O) + 2(SO_3 + Na\,O).$$

Fügt man allmählig das letzte Drittheil der Säure hinzu, so färbt die Flüssigkeit die Lackmustinctur weinroth, und erst als ich einen Tropfen Schwefelsäure mehr als die drei Aequivalente zusetzte, färbte die Flüssigkeit das Lackmus lebhaft roth.

Das sechsfach borsaure Natron giebt Niederschläge mit den Auflösungen folgender Metalle:

Baryum Strontium Calcium	weisser Niederschlag, der in überschüssigem Wasser verschwindet, wobei dieses etwas alkalisch wird.		
	Eisenoxyd	rosenrother Niederschlag	
	Kupfer	hellblauer —	
	Nickel	grünlicher —	
	Chrom	grüner —	
	Blei	weisser —	
	Silber	weisser —	der in überschüssigem Wasser verschwindet.

Das Silberoxyd scheidet sich nicht aus der Auflösung ab. Magnesia und Mangan geben keine Niederschläge.

Wolframsaures Wolframoxyd - Kali.

Ich bereitete dieses Salz nach der von Wöhler für die Bereitung des entsprechenden Kalisalzes angegebenen Methode. Das Salz krystallisirt in kleinen Nadeln, während das Natronsalz Würfel bildet. Ich erwähne dieses Salz nur wegen seiner sehr schönen Farbe. Es ist von einer tief violettrothen Farbe mit lebhaftem Kupferglanz, ganz dem sublimirten Indig ähnlich, und wie dieser wird es, wenn man es ausstreicht, schön blau mit Kupferglanz. Das entsprechende Natronsalz, welches auch seine Farbe sein mag, wird beim Reiben ebenfalls blau.

XCI.

Ueber die Zusammensetzung einer neuen unauslöschlichen Dinte.

Von

Dr. Traill.

(*Edinb. new Philos. Journ. 1818. T. XXV. p. 213.*)

Der Verfasser prüfte verschiedene animalische und vegetabilische Flüssigkeiten als Vehikel für die Kohle, welche schon nach der Erfahrung der Alten eine sehr dauerhafte Dinte liefert. Er fand am besten eine Auflösung von *Weizenkleber in Holzsäure*, welche sich schnell mit der Kohle vereinigt und eine Dinte damit liefert, die alle Eigenschaften einer guten und dauerhaften Schreibdinte besitzt. Um dieselbe zu bereiten, zieht man auf dem gewöhnlichen Wege den Gluten aus dem Weizen aus, indem man so sorgfältig als möglich die Stärke daraus

entfernt, und löst ihn frisch mit Hülfe von Wärme in Holzsäure auf. Diess bildet sodann eine seifenartige Flüssigkeit, die mit Wasser versetzt werden muss, bis sie die gewöhnliche Stärke des Weinessigs hat. Man reibt acht Unzen davon mit acht bis zehn Gran des besten Lampenrusses und anderthalb Gran Indigo zusammen. Folgendes sind die Eigenschaften dieser Dinte:

1. Sie ist aus wohlfeilem Material zusammengesetzt. 2. Sie ist leicht bereitet und die färbende Substanz lässt sich gut mit dem Vehikel zusammenreiben. 3. Ihre Farbe ist gut. 4. Sie fliesst leicht aus der Feder. 5. Sie trocknet schnell. 6. Wenn sie trocken ist, so lässt sie sich nicht durch Reiben entfernen. 9. Sie wird nicht verändert durch Einweichen in Wasser. 7. Papierstücke, welche mit dieser Dinte bestrichen waren und in Auflösungen chemischer Agentien 72 Stunden eingetaucht wurden, die im Stande sind, gewöhnliche Dinte zu zerstören, blieben unverändert, ausser wenn die Lösungen so concentrirt waren, dass das Gewebe des Papiers dadurch verändert wurde.

XCII.

Analyse des Comptonits.

Von

E. Melly.

(Bibl. universelle. Mai 1838.)

Dieses seltne Mineral findet sich in einigen Laven des Vesuvs, in den Basalten von Eisenach und zu Ellnbogen in Böhmen.

Als Bestandtheile des Minerals von letzterem Fundorte ergaben sich: Kieselerde, Thonerde, Kalk, Wasser und Natron.

Die quantitative Analyse, auf die gewöhnliche Art ausgeführt, gab:

Kieselerde	37,00
Thonerde	31,07
Kalk	12,60
Natron	6,25
Wasser	12,24
	99,16
Spuren von Eisen und Verlust	0,84
	100,00.

Diese Zusammensetzung giebt die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} \text{Si} + 3\text{A Si} + 6\text{Aq}.$$

Diese Zusammensetzung stimmt fast genau mit der des von Gmelin analysirten *Thompsonits* überein, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	Thompsonit nach Gmelin.	*Comptonit.*	Quotient jed. Gewichts durch das Atomgewicht.	Verhältn.
Kieselerde	37,08	37,00	6,40	4
Thonerde	33,02	31,07	4,83	3
Kalk	10,75	12,60	3,53	2
Natron	3,70	6,25	1,60	1
Wasser	13,00	12,24	10,88.	6.
	97,55.	99,16.		

Sie unterscheiden sich demnach nur durch ihren Kalk- und Natrongehalt, so wie durch eine geringe Verschiedenheit der Winkel.

XCIII.

Literarische Nachweisungen.

Polytechnisches Journal. Von Dingler und Schultes. Bd. 69. 1. Heft. (1. Juliheft.)

Ueber die Patent-Gerbemethode der HH. Herapath und Cox. (Uebersetzung.)

Beschreibung eines Colorimeters oder Farbenmessers etc. Von Collardeau. (Uebersetz.)

Instruction für Knallquecksilber-Fabricanten; von Gaultier de Claubry. (Uebersetz.)

Untersuchung einiger Biere auf ihre wesentlichen Bestandtheile. Von Prof. Dr. Kaiser.

Ueber den Trockenmoder des Holzes. Von Dickson. (Uebers.)

Dasselbe. Bd. 69. 2. Heft. (2. Juliheft.)

Beschreibung des Verfahrens, Zucker aus getrockneten und gepulverten Runkelrüben zu fabriciren, worauf Schuzenbach ein Privilegium in Russland erhalten. (Aus dem Russischen.)

Ueber H. Stolle's neues Verfahren, den Runkelrübensyrup zu entfärben. (Günstige Berichte a. d. Französ.)

Notizen über erhitzte Gebläseluft bei Glasöfen, Arrizoli's Calciniröfen, englische Urtheile über Galvanisirung des Eisens (Verzinkung), *Galvanisches (!) Papier, Auflösung d. Caoutchouks in Ammoniak etc.*

Guss und Druck von **Friedrich Nies** in Leipzig.



